N° d'ordre : 138

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Claude CLÉMENT

1re Thèse - Anisotropie optique et structure moléculaire d'alcanes normaux, ramifiés et halogénés.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 22 Janvier 1965, devant la Commission d'Examen

M. CALAS, Doyen	PRÉSIDENT
M. ROUSSET, Membre Correspondant de l'Institut	EXAMINATEURS
M. PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut	
M. BENOIT, Professeur	
M. BOTHOREL, Professeur	

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

N° d'ordre : 138

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Claude CLÉMENT

1re Thèse - Anisotropie optique et structure moléculaire d'alcanes normaux, ramifiés et halogénés.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 22 Janvier 1965, devant la Commission d'Examen

M. CALAS, Doyen	PRÉSIDENT
M. ROUSSET, Membre Correspondant de l'Institut	EXAMINATEURS
M. PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut	
M. BENOIT, Professeur	
M. BOTHOREL, Professeur	

1965

UNIVERSITE
DE
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE Recteur honoraire de l'Académie de CAEN.
M. KASTLER Professeur à la Sorbonne.
M.QUELET Professeur à la Sorbonne.
M. PISOT Professeur à la Sorbonne.
Mlle. JOSIEN Professeur à la Sorbonne.

Professeurs

M. DANGEARD ..... Botanique
M.GENEVOIX..... Chimie biologique et Physique végétale
M.MILLOUX..... Calcul infinitésimal
M.CAU..... Physique expérimentale
M. BRUS..... Chimie
M.AVEL..... Zoologie et Physiologie animale
M. ROUSSET..... Physique générale
M. ROGER..... Mécanique rationnelle
M.WEILL..... Anatomie comparée et Embryogénie
M. DUFRESNOY..... Mathématiques générales
M.LAFON..... Physiologie générale
M.BOUNHIOL..... Biologie animale
M. SERVANT..... Physique
M.CALAS..... Chimie organique
M.GAY..... Minéralogie
M. LAMARE..... Géologie (remplacé par M.EMBERGER)
M. PACAULT..... Chimie physique
M. SCHOELLER..... Géologie
M.DAVID..... Biologie végétale
M. COLMEZ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR..... Biologie animale

M. VIGNEAUX..... Géologie

M. PANOUSE..... Zoologie(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. RIBEREAU-GAYON.....Oenologie et chimie agricole

M. RISS.....Mathématiques

M. GUIZONNIER.....Physique

M. DIEUZEIDE.....Biologie générale

M. HAGET.....Zoologie expérimentale

M. SEMIROT..... Astronomie

M. CHASTEL..... Physique nucléaire

M. HAGENMULLER.....Chimie minérale

M. ALLARD.....Chimie

M. CREAC'H .....Biologie animale S.P.C.N.

M. LOUDETTE.....Mécanique physique

M. PATY.....Chimie

M. BORDES..... Préhistoire

M. SECHET..... Botanique

M. LAFARGUE.....Physique (C.S.U. de Pau)

M. BAGANAS..... Mathématiques

M. VALENTIN.....Radioélectricité

M. ENNOUCHI.....Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. EYME.....Botanique

M. FRAINNET.....Chimie organique

M. RUAMPS..... Physique électronique

M. DESCHAMPS.....Chimie (C.S.U. de Pau)

M. HOARAU.....Chimie physique

M. LALANDE.....Chimie appliquée

M. MARCHAND.....Chimie

Mme. TISON.....Calcul des probabilités

M. GOTTIS..... Géologie approfondie

M. LEMANCEAU.....Chimie

M. CLASTRE.....Cristallographie physique

M. BLONDEL..... Mathématiques

M. SOURISSEAU.....Chimie M.P.C.-S.P.C.N.

M. JOUSSOT-DUBIEN.....Chimie S.P.C.-S.P.C.N.

M. MAYER.....Physique (C.S.U. de Pau)

Mlle. FAURE-MURET.....Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)

Mlle.LAFFITTE.....Physique M.G.P.

M. ROCH..... Physique

M. LOCHET..... Physique

M. VALADE..... Chimie organique

M. VINDT..... Biologie végétale

M. REGNIER..... Mathématiques

M. DESTRIAU.....Chimie

M. PETIT..... Physique corpusculaire

M. CLIN..... Géologie

M. BARAUD..... Chimie biologique

M. EMBERGER..... Géologie

M. CARDO..... Psychophysiologie

M. SIMONOFF.....Chimie physique

M. BOTHOREL..... Chimie

M. CHARRU..... Physique M.P.C.

Maître de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. BONASTRE.....Chimie (C.S.U. de Pau)

M. LASCOMBE.....Chimie

M. RIMPAULT..... Mathématiques

M. VINH MAU..... Physique théorique

M. BARETS.....Biologie animale

M. GROMB..... Chimie (C.S.U. de PAU)

M. METTETAL..... Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. BELLON..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M HARDY..... Chimie

M. BERTHE..... Mathématiques (C.S.U. de Pau)

Mme. VINH MAU..... Physique théorique

M. BOUSSEAU..... Physique

M. RIBEREAU-GAYON..... Chimie organique

Pascal

M. DUBOST..... Physique (C.S.U. de Pau)

M. DUPUY..... Physique (C.S.U. de Pau)

M. MENRATH..... Physique

Conseiller administratif

M. LLORENS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur A. PACAULT

Monsieur le Professeur P. BOTHOREL

A MA FEMME

A MES PARENTS

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, laboratoire dirigé par Monsieur le Professeur PACAULT. Qu'il me soit permis, ici, de lui exprimer mon respectueux attachement et ma profonde gratitude, de bien avoir voulu m'accueillir parmi ses chercheurs.

Je tiens à exprimer mes très vifs remerciements à Monsieur le Doyen CALAS, qui a bien voulu accepter la présidence de ce jury.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance très respectueuse à Monsieur le Professeur ROUSSET qui est à l'origine de mon orientation professionnelle.

Monsieur le Professeur BENOIT, Directeur adjoint du Centre de Macromolécules de Strasbourg, a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici, l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur le Professeur BOTHOREL, qui dirigea ce travail, et ne cessa de me faire bénéficier de ses avis toujours sûrs.

Enfin, je tiens à remercier très amicalement mes camarades du groupe de diffusion Rayleigh, pour leur aide précieuse, ainsi que les techniciens, et plus particulièrement Mademoiselle LAFEYCHINE, qui ont permis la réalisation de mesures ou de problèmes techniques délicats.

PREMIERE THESE

ANISOTROPIE OPTIQUE ET STRUCTURE MOLECULAIRE D'ALCANES NORMAUX RAMIFIES ET HALOGENES

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE PREMIER - Etude de la diffusion Rayleigh dépolarisée des liquides et des solutions.

A. Bref rappel théorique

B. Intensité diffusée dépolarisée

a) Molécules anisotropes en solution dans un solvant isotrope

1) Expression de l'intensité diffusée dépolarisée dans une direction quelconque de l'espace

2) Expression de l'intensité diffusée dépolarisée dans une direction parallèle à la direction OX du faisceau incident

3) Autre expression de l'intensité diffusée dépolarisée

b) Molécules anisotropes en solution dans un solvant anisotrope

C. Mesure de l'intensité diffusée dépolarisée

a) Mesure classique de l'intensité diffusée dépolarisée

1) La mesure

2) Incertitudes affectant les résultats

b) Mesure directe et relative de l'intensité diffusée dépolarisée

1) Principe

2) L'appareil : Le Deltamètre

- Faisceau incident
- Faisceau diffusé
- Mesure du flux lumineux
- Détermination de $i_{étalon}$

D. Etude comparative des deux méthodes : contrôle du deltamètre

a) Etude critique du Photogoniodiffusomètre

b) Comparaison des valeurs obtenues par la méthode classique et par le deltamètre

1) Etude des facteurs correctifs
- Correction C_v
- Correction C_n

2) Comparaison des intensités diffusées dépolarisées

E. Conclusion

CHAPITRE II - Etude de l'anisotropie optique moléculaire d'alcanes normaux ramifiés et halogénés : effet de solvant

A. Résultats obtenus

B. Technique expérimentale

a) Préparation des solutions

1) Pureté des composés étudiés
2) Préparation des solutions
3) Mesure de la réfraction moléculaire

b) Etude du dépoussiérage des solutions et des liquides purs

c) Mesure de l'Anisotropie optique de composés volatils à température ordinaire

C. Discussion

CHAPITRE III - Etude de l'anisotropie optique moléculaire d'alcanes normaux : différence d'énergie entre isomères de rotation - anisotropie optique des liaisons C-C et C-H - Calcul des anisotropies optiques moléculaires des alcanes normaux

a) Isomères de rotation
b) Anisotropies optiques moléculaires des divers isomères de rotation
c) Anisotropie optique moléculaire moyenne d'un alcane normal

d) Détermination de ΔE
e) Détermination de Γ
f) Détermination des anisotropies optiques des liaisons C-C et C-H

CHAPITRE IV - Anisotropie optique moléculaire d'alcanes ramifiés et halogénés : différence d'énergie entre isomères de rotation - anisotropies optiques des liaisons C-X

A. Alcanes ramifiés

B. Dérivés halogénés de l'éthane

a) Dérivés monohalogénés de l'éthane
b) Dérivés polychlorés de l'éthane

CONCLUSION

APPENDICE

Première Méthode : Recherche des axes principaux de la molécule

a) Alcane normal plan n impair
b) Alcane normal plan n pair
c) Alcane ne présentant pas d'élément de symétrie

Deuxième Méthode : Calcul direct de γ^2

a) Recherche des valeurs propres de la matrice du tenseur de polarisabilité
b) Calcul des invariants du tenseur de polarisabilité

INTRODUCTION

En 1931, MEYER et OTTERBEIN furent les premiers à suggérer qu'on pouvait attribuer un ellipsoïde de polarisabilité optique à chaque liaison atomique d'une molécule. Plus tard SACHSSE, WANG et DENBIGH, de 1935 à 1940, évaluèrent les polarisabilités principales de quelques liaisons atomiques à partir de mesures d'effet Kerr et d'indice de réfraction. LE FEVRE, VUKS et leurs collaborateurs continuèrent dans cette voie de 1955 à nos jours, le second en utilisant l'effet Rayleigh.

Malheureusement les résultats obtenus par ces différents auteurs varient souvent dans des rapports de 1 à 100. Il est difficile dans ces conditions d'utiliser les valeurs des polarisabilités principales proposées par ces auteurs pour étudier la structure moléculaire de composés organiques. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique des anisotropies optiques des principales liaisons chimiques à l'aide de la diffusion Rayleigh dépolarisée des liquides purs et des solutions. Il fallait évidemment commencer par les liaisons carbonées les plus courantes, C-C et C-H, donc étudier l'anisotropie optique des alcanes. Ces composés sont très peu anisotropes, la technique devait être suffisamment élaborée pour que cette étude puisse être faite avec une précision acceptable.

Ayant à mesurer l'anisotropie optique de nombreuses molécules, il fallait également que les appareils permettent une étude rapide autant que précise. La mise au point d'une technique répondant à ces exigences fut l'objet de nos premiers travaux. Puis les anisotropies optiques moléculaires de nombreux alcanes furent déterminées à l'état liquide et en solution dans quelques solvants inertes. Il fut ensuite possible de calculer l'anisotropie optique des liaisons atomiques simples C-H, C-C et C-X, X étant un atome d'halogène (chlore, brome, iode). Cette étude nous permit parallèlement de

déterminer les différences d'énergie entre isomères de rotation des alcanes avec une précision tout-à-fait comparable à celle obtenue à l'aide de techniques autres que la diffusion Rayleigh dépolarisée.

C'est pourquoi l'exposé de ces travaux sera fait selon le plan suivant :

1 - Etude expérimentale de la diffusion Rayleigh dépolarisée des liquides et des solutions.

2 - Etude de l'anisotropie optique moléculaire d'alcanes normaux, ramifiés et halogénés.

3 - Anisotropie optique des alcanes normaux : différence d'énergie entre isomères de rotation, anisotropie optique des liaisons C-C et C-H.

4 - Anisotropie optique des alcanes ramifiés et halogénés : différence d'énergie entre isomères de rotation, anisotropie optique des liaisons C-X.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE
DE LA DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE
DES LIQUIDES ET DES SOLUTIONS

A. BREF RAPPEL THEORIQUE.

La diffusion de la lumière par un fluide transparent homogène s'explique en première approximation par les vibrations forcées qu'effectuent les électrons optiques des molécules sous l'action du champ périodique de l'onde incidente. Dans le cas de la diffusion Rayleigh la lumière diffusée a même longueur d'onde que l'onde excitatrice.

Sous l'influence du champ électrique excitateur $\vec{E}$ il apparait un moment induit $\vec{M}$ qui, dans le cas d'oscillations électroniques de faible amplitude et en dehors des bandes d'absorption de la molécule est une fonction linéaire du champ.

$$\vec{M} = [\alpha]\,\vec{E}$$

$[\alpha]$ est la polarisabilité moléculaire.

Lorsque les molécules sont anisotropes le moment induit n'est pas parallèle au champ incident et $[\alpha]$ est un tenseur du second ordre. Les composantes du moment induit $\vec{M}$ suivant un système d'axes de référence OXYZ sont :

$$\vec{M}_X = \alpha_{XX}\,\vec{E}_X + \alpha_{XY}\,\vec{E}_Y + \alpha_{XZ}\,\vec{E}_Z$$

pour la composante $\vec{M}_X$, $\vec{M}_Y$, $\vec{M}_Z$ ayant des expressions analogues.

On montre qu'il existe un système d'axes $Oxyz$ dépendant de la structure géométrique et électronique de la molécule tel que dans ses trois directions on puisse écrire :

$$\vec{M}_x = a_{xx} \vec{E}_x$$
$$\vec{M}_y = a_{yy} \vec{E}_y$$
$$\vec{M}_z = a_{zz} \vec{E}_z$$

a_{xx} , a_{yy} , a_{zz} sont les polarisabilités principales de la molécule. Ox, Oy, Oz sont les axes principaux de la molécule.

B. INTENSITE DIFFUSEE DEPOLARISEE.

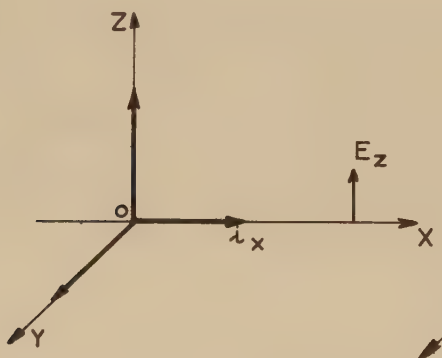
Si les molécules sont isotropes, l'intensité diffusée sera polarisée de la même façon que le faisceau incident.

Si les molécules sont anisotropes, le faisceau diffusé est partiellement dépolarisé (1).

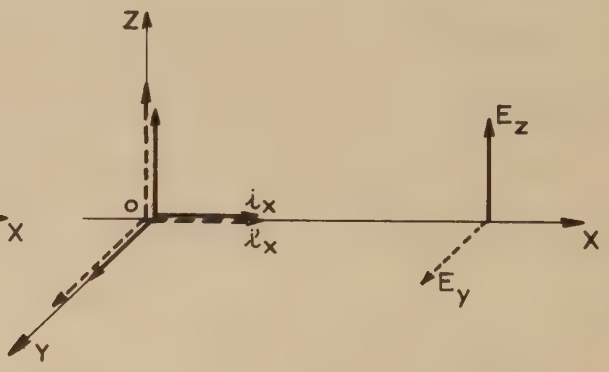
a) *Molécules anisotropes en solution dans un solvant isotrope.*

1) Expression de l'intensité diffusée dépolarisée dans une direction quelconque de l'espace.

Soit Oxyz un système d'axes trirectangles et une molécule en O. Soit un faisceau parallèle et monochromatique se propageant le long de l'axe Ox, sa direction de polarisation étant Oz (fig 1).



- Fig. 1 -



- Fig. 2 -

Dans le cas d'un mélange de molécules isotropes et anisotropes la dépolarisation sera due seulement aux molécules anisotropes. En assimilant les électrons à des oscillateurs de Hertz, l'intensité i_s diffusée dans une direction quelconque Os est de la forme (1) :

$$i_s = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} \cdot p \cdot v \left[p \cdot \overline{\eta^2} \cdot (\overline{M_s})^2 + \overline{M_s^2} - (\overline{M_s})^2 \right]$$

expression dans laquelle :

λ est la longueur d'onde du champ excitateur

V le volume total diffusant

$\eta = \frac{p' - p}{p}$ p' nombre de molécules par unité de volume dans un domaine élémentaire

p nombre moyen de molécules par unité de volume dans tout le volume V.

Le terme $p \cdot \overline{\eta^2}\ (\overline{M_s})^2$ tient compte des fluctuations de densité et le terme $\overline{M_s^2} - (\overline{M_s})^2$ des fluctuations d'orientation des molécules anisotropes.

2) Expression de l'intensité diffusée dépolarisée dans une direction parallèle à la direction Ox *du faisceau incident.*

Si les molécules peuvent avoir toutes les orientations possibles la valeur moyenne de M_x est $\overline{M_x} = 0$.

Le solvant isotrope ne donnant pas de contribution suivant Ox, l'intensité diffusée i_x est relative au seul soluté et dans ce cas :

$$i_x = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} \cdot p \cdot \overline{M_x^2} \cdot V$$

ou encore en exprimant $\overline{M_x^2}$ en fonction des polarisabilités principales (2) :

$$i_x = \frac{8\pi^4}{135\lambda^4} \cdot p \cdot (n^2+2)^2 (a_{xx}^2 + a_{yy}^2 + a_{zz}^2 - a_{xx} \cdot a_{yy} - a_{yy} \cdot a_{zz} - a_{xx} \cdot a_{zz}) \cdot V \cdot E_Z^2$$

expression dans laquelle :

V est le volume diffusant, que l'on exprimera désormais en cm^3

E_z l'amplitude du champ électrique de l'onde lumineuse incidente

n l'indice de réfraction du fluide (liquide pur ou solution)

p le nombre de molécules anisotropes par cm^3

Si l'on admet que les polarisabilités principales sont celles de la molécule de soluté, cette expression de i_x ne tient pas compte des interactions soluté solvant.

Dans le cas d'un liquide pur :

$$p = \frac{d}{\frac{M}{N}}$$

d : masse volumique

M : masse moléculaire

N : nombre d'Avogadro

Dans le cas d'une solution d'un soluté anisotrope dans un solvant isotrope p est le nombre de molécules de soluté anisotrope par cm^3 et :

$$p = \frac{c}{\frac{M}{N}}$$

c : concentration du soluté

M : masse moléculaire du soluté

N : nombre d'Avogadro

3) Autre expression de l'intensité diffusée dépolarisée.

L'anisotropie optique moléculaire Δ^2 est souvent définie par l'expression :

$$\Delta^2 = \frac{1}{2} \frac{(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2}{(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})^2}$$

Mais, comme de nombreux auteurs [(3) à (5)], nous appellerons de préférence Anisotropie optique moléculaire γ^2 :

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\left[(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2\right]$$

Par ailleurs la réfractivité moléculaire moyenne ou polarisabilité moléculaire $\overline{a}$ est liée à la réfraction moléculaire par la relation :

$$R_M = \frac{4}{3}\pi \mathbf{N}\,\overline{a} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d} \qquad \overline{a} = \frac{1}{3}(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})$$

Cette expression est valable dans l'approximation du champ de Lorentz.

Dans cette formule : R_M est la réfraction moléculaire

N le nombre d'Avogadro

n l'indice de réfraction du composé

M sa masse moléculaire

d sa masse volumique.

Les définitions précédentes permettent de donner une nouvelle expression de i_x

$$i_x = \frac{8\pi^4}{135\lambda^4}\, p \cdot (n^2 + 2)^2 \cdot \gamma^2 \cdot V \cdot E_z^2$$

i_x intensité diffusée dépolarisée

λ longueur d'onde du faisceau excitateur

p nombre de molécules anisotropes par cm^3

n indice de réfraction du liquide diffusant

γ^2 anisotropie optique moléculaire.

Dans le cas où la lumière incidente est naturelle on montre aisément que l'intensité diffusée dépolarisée est doublée (2) : (fig. 2)

$$i_x = \frac{16\pi^4}{135\lambda^4} \cdot p \cdot (n^2 + 2)^2 \cdot \gamma^2 \cdot V \cdot E_z^2$$

Remarques : - Pour simplifier cet exposé on utilisera couramment i *pour* i_x.

Il est facile de relier Δ^2, γ^2 *et* R_M^2

$$\Delta^2 R_M^2 = \frac{16\pi^2 N^2}{81} \gamma^2$$

b) *Molécules anisotropes en solution dans un solvant anisotrope.*

Dans ce cas l'intensité diffusée dépolarisée totale est la somme des intensités diffusées par le soluté en présence de solvant $i^0_{soluté}$ et par le solvant en presence de soluté $i_0^{soluté}$.

$i_{solution} = i_S^0 + i_0^S$ l'indice o se rapportant au solvant.

Par conséquent :

$$i_S^0 = i_{solution} - i_0^S = \frac{16\pi^4}{135\lambda^4} \cdot p \cdot \gamma^2 (n^2 + 2) \cdot V \cdot E_z^2$$

où :

$$\gamma^2 = \frac{135\lambda^4}{16\pi^4} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{(n^2 + 2)^2} (i_{solution} - i_0^S) \cdot \frac{1}{V \cdot E_z^2}$$

expression dans laquelle :

p est le nombre de molécules anisotropes de soluté par cm^3 de solution

n est l'indice de réfraction de la solution.

Remarque : L'anisotropie optique moléculaire γ^2 *calculée par cette relation serait effectivement indépendante de la concentration s'il n'y avait pas d'interaction soluté solvant.*

L'intensité diffusée i_0^0 par le solvant pur occupant un volume V a pour expression :

$$i_0^0 = \frac{16\pi^4}{135\lambda^4} \cdot p_0 \cdot (n_0^2 + 2) \cdot \gamma_0^2 \cdot V \cdot E_z^2$$

Dans la solution d'indice de réfraction n et occupant le même volume V l'intensité diffusée par le solvant en présence de soluté i_0^S est :

$$i_0^S = \frac{16\pi^4}{135\lambda^4} \cdot p'_0 \cdot (n^2 + 2)^2 \cdot \gamma_0^2 \cdot V \cdot E_z^2$$

p'_0 étant le nombre de molécules de solvant par cm^3.

$$i_0^S = i_0^0 \frac{p'_0}{p_0} \left[\frac{n^2 + 2}{n_0^2 + 2}\right]^2$$

Comme $d_0 = \frac{p_0 M_0}{V}$ et $c_0 = \frac{p'_0 M_0}{V}$, M_0 : masse molaire du solvant

$$i_0^S = i_0^0 \frac{c_0}{d_0} \left[\frac{n^2 + 2}{n_0^2 + 2}\right]^2$$

Remarque : L'expression de i_0^s en fonction de γ_0^2 implique la constance de l'anisotropie optique moléculaire du solvant en fonction de la concentration.

Finalement :

$$\gamma^2 = \frac{135\lambda^4}{16\pi^4 N} \cdot M \cdot \frac{1}{c} \left[i_{solution} \frac{1}{(n^2+2)^2} - i_0^0 \frac{c_0}{d_0} \frac{1}{(n_0^2+2)^2} \right] \frac{1}{V \cdot E_z^2}$$

Les deux remarques précédentes ont montré que l'anisotropie optique du solvant et l'anisotropie optique du soluté doivent être indépendantes de la concentration en soluté.

En fait les interactions soluté soluté et solvant solvant font parfois apparaître une variation de l'anisotropie optique en fonction de la concentration (6).

Les «Anisotropies Optiques Moléculaires Apparentes» du soluté et du solvant ne peuvent pas être considérées comme absolument constantes dans tout le domaine de concentration. La formule ne devient rigoureuse qu'à l'origine pour des solutions infiniment diluées. Dans ce cas en effet les interactions soluté soluté deviennent négligeables et les interactions solvant solvant sont celles de liquide pur.

C'est pourquoi une détermination correcte de l'anisotropie optique apparente du soluté en présence de solvant n'est obtenue qu'après étude de la fonction :

$$y = i_{solution} \frac{1}{(n^2+2)^2} - i_0^0 \frac{c_0}{d_0} \frac{1}{(n_0^2+2)^2} = f_{(concentration)}$$

La constance de l'anisotropie optique apparente implique que cette fonction soit proportionnelle à c dans le domaine de concentration de 0 à 0,2 gcm^{-3} de solution cette relation était vérifiée aux erreurs d'expérience près pour tous les composés étudiés.

L'existence de cette partie rectiligne à partir de l'origine permet une extrapolation précise et la détermination de la pente à l'origine conduit à l'anisotropie optique d'une molécule de soluté entourée de molécules de solvant. Cette valeur doit dépendre du solvant mais les anisotropies optiques apparentes de divers solutés étudiés dans un même solvant seront comparables (2) (7).

C. MESURE DE L'INTENSITE DIFFUSEE DEPOLARISEE

Comme on l'a montré dans le précédent chapitre, pour déterminer l'anisotropie optique moléculaire il suffit de mesurer l'intensité diffusée dépolarisée i(2). Cette mesure est cependant très délicate, la diffusion Rayleigh mettant en jeu des flux lumineux extrêmement faibles.

Il existe deux méthodes de mesure de i : l'une classique fait appel à la mesure de deux quantités liées à i, l'autre directe, récemment mise au point au laboratoire.

a) Mesure classique de l'intensité diffusée dépolarisée.

1) La mesure.

Plusieurs auteurs ont employé cette méthode (2) (8). Nous ne l'avons utilisée que pour mettre au point et contrôler les résultats de la seconde méthode. C'est pourquoi nous ne la décrirons pas ici en détail.

Quand on mesure l'intensité diffusée totale I_T perpendiculairement à un faisceau parallèle monochromatique de lumière naturelle on définit la Constante de Lord Rayleigh R comme l'intensité totale diffusée par unité de volume et d'éclairement.

D'après les grandeurs définies précédemment :

$$R = \frac{I_T}{V \cdot E_Z^2}$$

Si l'on appelle I l'intensité diffusée polarisée suivant la direction Oz et i l'intensité diffusée polarisée suivant la direction Ox, quand le faisceau incident est polarisé suivant Oz, l'intensité totale I_T est :

$$I_T = I + i$$

On appelle facteur de dépolarisation ρ le rapport de l'intensité diffusée parallèlement à Ox à l'intensité diffusée parallèlement à Oz :

$$\rho = \frac{i}{I}$$

En lumière naturelle :

$$\rho = \frac{2i}{I + i}$$

Les équations précédentes conduisent à une relation simple :

$$i = \frac{R\rho}{1+\rho} \cdot \frac{V \cdot E_Z^2}{2}$$

et d'après les relations du premier chapitre :

$$\gamma^2 = \frac{135\lambda^4}{16\pi^4 N} \cdot M \cdot \frac{1}{c}\left[\frac{R\rho}{1+\rho}\frac{1}{(n^2+2)^2} - \frac{R_0\rho_0}{1+\rho_0}\frac{c_0}{d_0}\frac{1}{(n_0^2+2)^2}\right]$$

On voit que γ^2 peut être déterminé en mesurant R et ρ, R_0 et ρ_0 pour un volume diffusant et un éclairement donné.

Les mesures absolues de la constante de Lord Rayleigh sont rares. nous avons seulement fait des mesures relatives pour un même éclairement E_Z et un même volume

diffusant V (6) (9).

L'appareil utilisé est le photogoniodiffusomètre (PGD) de WIPPLER et SCHEIBLING (10). Les mesures du facteur de dépolarisation ont été effectuées à l'aide d'un appareil construit au laboratoire d'Optique Moléculaire de Bordeaux par ROUSSET et MASSOULIER. Cet appareil comporte le montage classique de CORNU que plusieurs auteurs ont montré être le dispositif le plus sensible (1) (7) (11). Les mesures de R et ρ ont été faites en lumière incidente monochromatique de longueur d'onde λ = 5460 Å et à température ambiante. Les mesures de contrôle effectuées au cours du temps n'ont pas fait apparaître de variations notables en fonction des variations relativement faibles de la température.

2) Incertitudes affectant les résultats.

Compte tenu des divers facteurs d'incertitude les valeurs de R sont connues à 1% près et celles de ρ à 2%. Ceci donne une incertitude maximale de 3% sur i dans les conditions normales (9).

b) Mesure directe et relative de l'intensité diffusée dépolarisée.

L'intensité diffusée i est mesurée directement.

1) Principe.

On compare l'intensité i diffusée par le liquide étudié à l'intensité d'un flux lumineux de tarage, puis l'intensité diffusée i_e d'un étalon d'anisotropie optique connue au même flux de tarage.

On ne rappellera ici que l'essentiel de la méthode et de l'appareillage, une description détaillée figurant dans la thèse de PIAUD (12). Nous insisterons par contre sur le contrôle des résultats et la comparaison avec la méthode précédente.

2) L'appareil : le deltamètre.

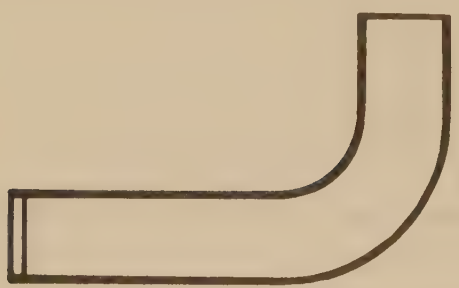


Fig. 3

Les cellules de diffusion présentent la forme indiquée sur la figure ci-contre (n° 3). La plaquette de fermeture est en verre polarimétrique. Pendant la mesure les cellules sont plongées dans un bain de benzène dont l'indice est voisin de celui du verre dans le but d'éliminer les réflexions parasites.

Faisceau incident (fig. 4).

Le faisceau issu de la source S (lampe SP 500 Philips) est divisé en deux par les rhombes R_1 et R'_1. Les deux faisceaux ainsi formés traversent chacun un condenseur formés de deux lentilles L_1 et L_2, une cuve à faces parallèles contenant une solution filtrante, puis une lentille de champ L_3 évitant les pertes de flux lumineux. Il traverse ensuite un second condenseur L_4L_5 et forme au centre de la cellule de diffusion C_e l'image en vraie grandeur de la surface découpée par la fente réglable F.

Faisceau diffusé (fig. 5).

Le faisceau diffusé traverse un objectif O_1, puis trois glazebrooks G_1 G_2 G_3, enfin un rhombe à réflexion totale ; il traverse encore une lentille L_6 qui concentre les rayons lumineux sur la surface de la couche sensible d'un photomultiplicateur d'électrons. Le glazebrook G_2 est mobile autour de l'axe optique du rayonnement diffusé et relié au cercle gradué C_g.

Mesure du flux lumineux.

Les faisceaux 1 et 2 sont envoyés alternativement sur le photomultiplicateur grâce à un disque tournant Dt entraîné par un moteur synchrone dont la phase a été convenablement réglée. Les signaux sont ensuite amplifiés et envoyés sur un inverseur à deux positions synchronisé avec la commutation du faisceau. Chaque signal est enfin envoyé dans un circuit intégrateur et par l'intermédiaire d'un second inverseur périodique reçu sur l'entrée d'un oscilloscope cathodique. L'intensité transmise par deux glazebrooks suit la loi de MALUS. Dans le cas présent après traversée des trois glazebrooks l'intensité transmise sera proportionnelle à $\cos^4\alpha$, α étant l'angle que font les axes des glazebrooks fixes G_1 et G_3 avec celui du glazebrook G_2. Sur le circuit optique supérieur est placée la cellule de mesure, au-dessous se trouve le circuit de tarage.

En résumé, la méthode consiste à mesurer les rapports :

$$\frac{i}{i_{tarage}} \quad \text{et} \quad \frac{i_{étalon}}{i_{tarage}}$$

quand le photomultiplicateur reçoit des flux lumineux égaux.

$i_{étalon}$ est l'intensité diffusée par le corps étalon d'anisotropie connue.

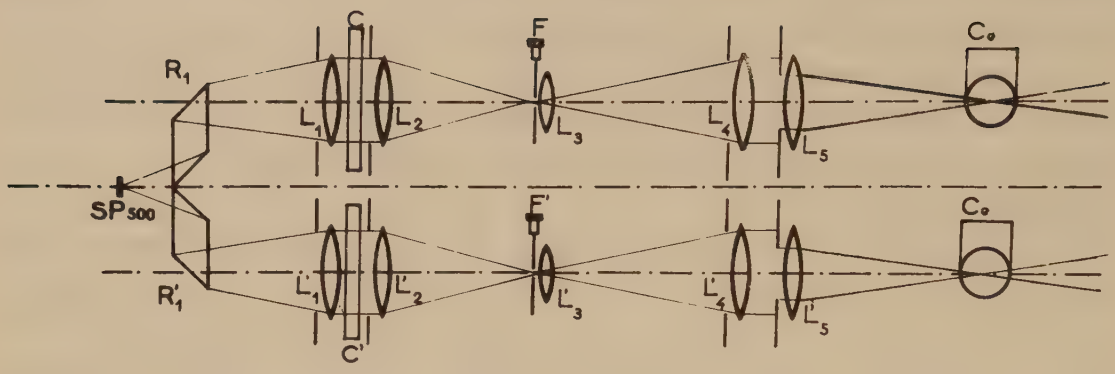
Ces deux mesures permettent de calculer :

$$\frac{i}{i_{étalon}} = \frac{i}{i_{tarage}} \cdot \frac{i_{tarage}}{i_{étalon}}$$

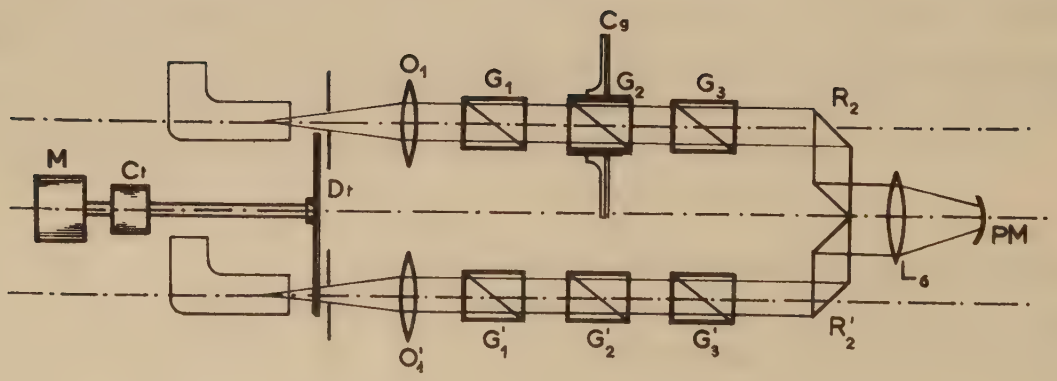
d'où la nécessité de connaître $i_{étalon}$.

Détermination de $i_{étalon}$.

Le deltamètre ne permettant que des mesures relatives, l'intensité diffusée dépolarisée par


C
F
C_e
R_1
L_1
L_2
L_3
L_4
L_5
SP_{500}
F'
C_e
R'_1
L'_1
L'_2
L'_3
L'_4
L'_5
C'

- Fig. 4 -


C_9
O_1
G_1
G_2
G_3
R_2
M
C_1
D_1
PM
L_6
O'_1
G'_1
G'_2
G'_3
R'_2

- Fig. 5 -

un étalon a été déterminée en mesurant sa constante de Lord Rayleigh et son facteur de dépolarisation en lumière naturelle.

Le cyclohexane, solvant le plus utilisé, peu anisotrope, fut choisi comme étalon. Les mesures de facteurs de dépolarisation sont absolues mais le photogoniodiffusomètre n'est qu'un appareil de mesure relative de R. La valeur absolue de la constante de Lord Rayleigh du benzène a été mesurée par de nombreux auteurs. Une simple mesure relative de l'intensité totale diffusée par le cyclohexane par rapport à celle du benzène dans les mêmes conditions expérimentales permet de calculer la constante de Lord Rayleigh du cyclohexane à partir de celle du benzène. Une étude bibliographique exhaustive a montré que les valeurs adoptées pour la constante absolue de Lord Rayleigh du benzène par les différents auteurs sont du même ordre de grandeur et se répartissent en deux groupes de valeurs «basses» et «hautes», ces valeurs extrêmes étant dans le rapport 3/2 [(13) à (39)]. La plupart des valeurs récentes [(23) à (38)] semblent avoir été mesurées en tenant compte de diverses corrections à apporter et les résultats sont tous très proches d'une valeur moyenne de $16{,}3.10^{-6}cm^{-1}$ pour une longueur d'onde de 5460 Å. C'est cette valeur que nous avons adoptée pour toute la suite des calculs. Cependant, une valeur publiée dernièrement et mesurée en se plaçant dans des conditions telles que les corrections n'interviennent apparemment pas, ne confirme pas les autres valeurs récentes (39). Il est bien certain que si la valeur que nous avons adopté devait être modifiée, l'anisotropie optique serait modifiée dans le même rapport puisqu'elle est directement proportionnelle à cette constante. Par ailleurs, cette valeur absolue n'a aucune influence sur les comparaisons relatives des anisotropies optiques des molécules que nous étudierons par la suite.

La valeur $16{,}3.10^{-6}cm^{-1}$ conduit à prendre pour valeur absolue de l'intensité dépolarisée diffusée par le cyclohexane : $i = 23{,}15.10^{-8}cm^{-1}$.

D. ETUDE COMPARATIVE DES 2 METHODES : CONTROLE DU DELTAMETRE.

a) *Etude critique du photogoniodiffusometre.*

On peut comparer les valeurs des constantes de Lord Rayleigh obtenues à l'aide du photogoniodiffusomètre aux valeurs données par divers auteurs. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous.

Auteurs	Référence	Conditions	Composés étudiés		$R/R_{benz.}$	Nos Valeurs	S%
Sèdlaček	1954 (25)	$\lambda = 5460$ Å $T = 20°C$ méthode photographique	R Absolu 10^6 cm^{-1}				
			benzène	16,8	1	1	
			CCl_4	5,7	0,339	0,334	+2
Carpenter & Krigbaum	1955 (35)	$\lambda = 5460$ Å méthode photographique	benzène	15,7	1	1	
			toluène	21	1,342	1,218	-9
Coumou	1960 (37)	$\lambda = 5460$ Å méthode photoélectrique	benzène	15,8	1	1	
			octane	4,85	0,307	0,291	+5,2
			décane	4,25	0,313	0,297	+5,1
			hexadécane	5,75	0,364	0,354	+2,7
			CCl_4	5,5	0,348	0,334	+4

Valeurs comparatives de R pour divers auteurs.

Les rapports déterminés au photogoniodiffusomètre sont connus avec une précision de 1%. En ce qui concerne le tétrachlorure de carbone et les alcanes normaux les rapports calculés à partir des résultats obtenus par les différents auteurs sont donnés à 5% près, chacune des valeurs absolues étant connues à 2,5%.

Les résultats concernant le toluène sont donnés à 9% près. Le tableau montre que les valeurs obtenues sont égales aux erreurs d'expérience près à celles trouvées par différents auteurs employant des méthodes de mesures différentes.

b) *Comparaison des valeurs obtenues par la méthode classique et par le deltamètre.*

Afin de vérifier les résultats donnés par le deltamètre on mesure l'intensité diffusée par une série de corps couvrant une large échelle d'indice de réfraction et ayant des intensités diffusées relativement différentes. Mais, auparavant, il faut rappeler brièvement les corrections que l'on doit apporter aux résultats bruts.

1) Etude des facteurs correctifs.

C'est CARR (40) qui le premier envisagea en 1949 deux facteurs correctifs affectant les mesures absolues brutes d'intensité diffusée. Ces corrections sont liées à la convergence du faisceau incident et au volume diffusant effectivement. Elles ont été reprises ou utilisées telles quelles par différents auteurs (10) et [(41) à (46)], et sont valables quand les flux lumineux diffusés sont mesurés à l'aide d'un détecteur photoélectrique. Un premier facteur C_n tient compte de l'indice de réfraction n de la substance diffusante.

$$c_n = n\left[1 - \frac{r_1}{R}\,\frac{n-1}{n}\right] \Big/ n_0\left[1 - \frac{r_1}{R}\,\frac{n_0-1}{n_0}\right]$$

L'indice $_o$ se rapporte à l'étalon de référence.

r_1 est la longueur de cellule mesurée perpendiculairement au faisceau incident.

R est la distance entre le centre de la cellule et le photomultiplicateur.

Dans le second facteur C_v interviennent les corrections de volume.

$$c_v = \frac{n\ell + \frac{r_1}{2}\frac{a+\ell}{R-r_1}}{n\ell + r_1\frac{a+\ell}{R-r_1}} \Big/ \frac{n_0\ell + \frac{r_1}{2}\frac{a+\ell}{R-r_1}}{n_0\ell + r_1\frac{a+\ell}{R-r_1}}$$

a désigne l'ouverture du photomultiplicateur.

ℓ est la longueur extérieure de cellule «vue» par le photomultiplicateur.

Correction C_v

Dans le tableau ci-dessous ont été calculées les valeurs de C_v pour nos deux appareils et pour des liquides d'indice de réfraction très différents.

Le corps de référence est le cyclohexane d'indice de réfraction 1,42563 à 25° C pour la longueur d'onde de 5460 Å.

Corps	Indice	Facteur correctif C_v	
		Deltamètre	P.G.D
Pentane	1,35721	0,9967	0,9966
Dodécane	1,42139	0,9998	1,0006
Tétrabromoéthane	1,6380	1,005	1,001

Valeur comparative des facteurs de correction C_v.

A quelques millièmes près ce facteur correctif est égal à 1 dans tous les cas possibles. En ne faisant pas cette correction on introduit une erreur négligeable devant les diverses erreurs expérimentales.

Correction C_n.

Lorsque les dimensions des appareils sont suffisantes ($R > r_1$) le facteur correctif C_n tend vers n pour une mesure absolue et dans le cas où la cellule est à face cylindrique (44).

L'étude rigoureuse du facteur correctif C_n est délicate comme le montrent les résultats obtenus par différents auteurs (18) (44). Cependant on peut admettre comme HERMANS et LEVINSON (43) que dans le cas d'une cellule à faces parallèles ou dans le cas d'une cellule cylindrique l'intensité diffusée doit être corrigée par le facteur C_n^2.

C'est cette correction en n^2 qui sera tout d'abord utilisée dans les tableaux comparatifs qui vont suivre. Dans tous les cas l'écart entre n^2 et la vraie valeur de C_n^2 est inférieure à 1%.

2) Comparaison des intensités diffusées dépolarisées.

Dans le tableau n° I sont portées les valeurs brutes et corrigées des rapports des intensités diffusées de divers composés à celle du cyclohexane (i_0).

Les valeurs relatives des constantes de Lord Rayleigh des liquides étudiés sont corrigées par le facteur n^2/n_0^2, n_0 étant l'indice de réfraction du cyclohexane.

L'incertitude affectant les rapports i/i_0 est de 3% dans les deux méthodes, conduisant à une incertitude de 6% sur la comparaison des résultats.

Le tableau n° I montre qu'entre les mesures effectuées par les deux méthodes, les différences n'excèdent jamais le domaine de la précision expérimentale. On observe cependant que la méthode directe conduit toujours aux valeurs les plus élevées. Cette constatation nous a amené à remplacer la correction approchée de HERMANS et LEVINSON en n^2 par celle plus elaborée de BRICE, HALWER et SPEISER (18).

Ces auteurs font intervenir certaines dimensions caractéristiques des appareils de mesure. Le facteur correctif utilisé est :

$$k^2 = \left[\frac{Y + nC}{Y + C}\right]^2$$

expression dans laquelle :

n est l'indice de réfraction du liquide étudié.

Y est la distance du centre du volume diffusant au dioptre de la cellule.

C est la distance séparant le dioptre de la cellule du photomultiplicateur.

Ces distances sont respectivement :

Y = 4 cm C = 75 cm dans le deltamètre

Y = 5 cm C = 20 cm dans le photogoniodiffusomètre.

Le tableau n° II montre les valeurs obtenues en appliquant les deux corrections. Les dimensions du deltamètre sont telles que les deux corrections conduisent au même résultat ($Y \ll C$).

Les résultats obtenus par la méthode classique sont pratiquement tous augmentés

Corps	Indices de Réfraction $\lambda = 5460$ Å	Méthode Directe		Méthode Classique	Ecarts en %
		i/i_o brut	i/i_o corr.	i/i_o	
Pentane	1,35721	1,41	1,28	1,21	+ 5,6
Hexane	1,37496	1,74	1,62	1,52	+ 6,1
Heptane	1,38700	1,99	1,84	1,74	+ 5,1
Octane	1,39744	2,23	2,12	2,09	+ 1,4
Nonane	1,40542	2,60	2,53	2,53	0
Décane	1,41140	3,03	3,02	3,00	+ 0,6
Undécane	1,41786	3,55	3,51	3,44	+ 2,1
Dodécane	1,42139	3,8	3,79	3,63	+ 4,5
Cyclohexane	1,42563	1,00			
Hexadécane	1,43460	5,05	5,11	4,99	+ 2,4
Tétrachlorure de C.	1,45986	1,07	1,11	1,06	+ 5,2
Benzène	1,50050	17,61	19,51	20,50	− 5,0
Tétrabromoéthane	1,638	10,82	14,28	13,40	+ 6,2

Tableau I - Intensités diffusées dépolarisées mesurées par méthode classique et directe.

Corps	Méthode Directe		Méthode Classique		Ecarts en% corr. P.G.D. k^2 % corr. Deltamètre n^2
	i/i_o corr. n^2	i/i_o corr. k^2	i/i_o corr. n^2	i/i_o corr. k^2	
Pentane	1,28	1,28	1,21	1,25	2,30
Hexane	1,62	1,62	1,52	1,59	1,80
Heptane	1,84	1,84	1,74	1,79	2,70
Octane	2,12	2,14	2,09	2,15	1,40
Nonane	2,53	2,52	2,53	2,60	2,70
Décane	3,02	3,02	3,00	3,09	2,30
Undécane	3,51	3,51	3,44	3,52	0,03
Dodécane	3,79	3,79	3,63	3,71	2,11
Hexadécane	5,11	5,10	4,99	5,09	3,90
Tétrachlorure deC.	1,11	1,11	1,06	1,07	3,60
Benzène	19,51	19,40	20,50	20,60	5,30
Tétrabromoéthane	14,28	14,11	13, 40	13,18	7,70

Tableau II - Comparaison des intensités diffusées dépolarisées par méthode classique et directe.

de quelques pour cents, l'approximation $Y \ll C$ ne pouvant être appliquée dans le cas du photogoniodiffusomètre. La correction en k^2 permet un meilleur accord entre les résultats obtenus par les méthodes classique et directe que la correction de HERMANS et LEVINSON en n^2 quel que soit l'appareil.

En résumé, le deltamètre conduit à des valeurs tout-à-fait convenables de i, donc des anisotropies optiques moléculaires. Les indications brutes qu'il donne doivent être corrigées par un facteur multiplicatif en n^2.

Un dernier contrôle a été effectué sur l'importance du fond lumineux de la cellule de mesure du deltamètre. Quand on peut observer le faisceau incident à travers la cellule de mesure on voit qu'il se détache sur un fond très peu lumineux. Comme dans tous les photomètres de diffusion il n'est pas possible de rendre totalement obscur ce fond, car on ne peut que diminuer au maximum les réflexions et réfractions parasites par divers artifices, par exemple en plongeant la cellule dans du benzène. Or le photomultiplicateur reçoit non seulement le flux normalement diffusé d'intensité i mais encore le flux lumineux provenant du fond et d'intensité f. La mesure relative des intensités diffusées, donc des anisotropies optiques, sera faussée systématiquement car au lieu de mesurer le rapport i/i_o (i_o intensité diffusée par l'étalon) on mesure effectivement le rapport

$$\frac{i + f}{i_o + f}$$

Si f n'est pas négligeable devant i l'erreur peut être importante.

Dans la mesure photographique du facteur de dépolarisation par la méthode CORNU cette erreur est forcément très faible tout au moins pour les liquides. En effet, on compare les brillances des images des seuls faisceaux. La petite portion de fond intégrée dans l'image est d'ailleurs négligeable ; le temps de pose choisi pour l'intensité i est tel qu'un flux lumineux beaucoup plus faible n'impressionne pas la plaque (sa sensibilité étant nulle pour les flux peu intenses).

Or, comme nous allons le voir il est possible de mesurer avec une assez bonne précision les facteurs de dépolarisation ρ à l'aide du deltamètre. Si les valeurs de ρ trouvées sont voisines de celles que l'on obtient par la méthode de CORNU on doit en conclure que le fond lumineux des cellules dans le deltamètre est assez faible pour ne pas introduire d'erreur systématique sur i.

On doit remarquer tout d'abord que dans le deltamètre le flux lumineux provenant du fond et frappant le photomultiplicateur est très réduit. Une image intermédiaire est formée entre la cellule de mesure et le détecteur. A l'emplacement de cette image un diaphragme élimine la plus grande partie du fond.

Dans la mesure de i le premier et le troisième glazebrook G_1 et G_3 sont fixes et

parallèles au faisceau incident. Un système de vis à embase conique permet d'orienter à volonté G_1 selon cette direction ou la direction perpendiculaire. Les mesures de ρ sont faites dans cette deuxième position. Quand l'égalité est obtenue entre le flux diffusé et le flux de tarage le photomultiplicateur reçoit une intensité lumineuse égale à :

$$(I + i) \sin^2\alpha \cos^2\alpha = I_{tarage}$$

α est l'angle que font les axes des glazebrooks G_2 et G_3.

En plaçant G_1 dans la direction normale, parallèle à G_3 la nouvelle égalité pour un angle α' est :

$$2\, i \cos^4\alpha' = I_{tarage}$$

On peut donc mesurer en deux étapes le facteur de dépolarisation en lumière naturelle :

$$\rho = \frac{2\, i}{I + i} = \frac{\sin^2\alpha \cos^2\alpha}{\cos^4\alpha'}$$

Quelques facteurs de dépolarisation mesurés à l'aide du deltamètre et selon la méthode de CORNU sont consignés dans le tableau n° III. La précision est d'environ 5% dans le premier cas et de 3% dans le second. Le deltamètre ayant été conçu pour la mesure des faibles intensités et non pour la mesure de la composante verticale I la concordance des résultats est excellente aux erreurs d'expérience près. Ceci confirme bien l'inexistence ou l'influence négligeable d'un fond parasite f. Le fond lumineux de la cellule de mesure n'introduit donc pas d'erreur appréciable sur les mesures de flux lumineux faites à l'aide du deltamètre.

Corps	ρ Méthode de CORNU	ρ Deltamètre
Tétrachlorure de C.	0,047	0,053
Cyclohexane	0,056	0,058
Heptane	0,093	0,097
Octane	0,116	0,121

Tableau III - Valeurs comparatives du facteur de dépolarisation déterminées par la méthode de CORNU et par le deltamètre.

E. CONCLUSION.

Pendant longtemps pénible et hasardeuse la technique de la diffusion Rayleign ne présente désormais que des difficultés mineures, comparables à celles de toute technique spectroscopique. La préparation des échantillons de mesure se fait dans des conditions de parfaite reproductibilité dans un temps suffisamment court. Faisant appel à un appareil de mesure directe sensible, rapide, précis et complètement mis au point, elle permet d'envisager l'étude systématique des anisotropies optiques des composés organiques. De nombreux problèmes de chimie moléculaire faisant appel à la structure géométrique et électronique des molécules peuvent être étudiées dorénavant grâce à cette technique (2) (47) (48). C'est ainsi que nous avons pu envisager l'étude de la structure géométrique des alcanes normaux.

La mise en évidence des isomères de rotation, la détermination des différences d'énergie entre isomères par étude de la diffusion Rayleigh seront envisagés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE D'ALCANES RAMIFIES ET HALOGENES EFFET DE SOLVANT

Dans le chapitre précédent nous avons vu que l'étude de la diffusion Rayleigh dépolarisée permet de déterminer directement l'anisotropie optique moléculaire γ^2.

Les polarisabilités principales et les directions des axes principaux de polarisabilité sont essentiellement liées à la structure géométrique et électronique de la molécule. Lors de travaux antérieurs, on a montré que γ^2 était très sensible aux modifications structurales que subissent certaines molécules : rotation interne, délocalisation électronique, etc. (2) et [(48) à (50)]. Devant l'intérêt présenté par ces premiers travaux, une question se pose : la mesure de la diffusion Rayleigh dépolarisée ne peut-elle pas constituer une méthode générale d'étude des problèmes structuraux en Chimie Moléculaire ? Pour répondre à cette question, une étude systématique de l'anisotropie optique en fonction de la structure moléculaire doit être entreprise. En commençant par la mesure de l'anisotropie optique des alcanes, notre intention était de déterminer dès le début les possibilités limites de cette méthode. En effet les alcanes sont des molécules très peu anisotropes, la détermination précise de γ^2 présente les difficultés maximales qu'on peut rencontrer (6). De plus un problème intéressant de structure géométrique existe dans

ces molécules, dû à la présence d'isomères de rotation.

Grâce au deltamètre et à une technique appropriée présentée plus loin, la précision expérimentale est de l'ordre du pour cent, même pour les alcanes les moins anisotropes.

D'autres auteurs essaient de déterminer l'anisotropie optique moléculaire par des méthodes indirectes : mesure de l'intensité diffusée totale et du facteur de dépolarisation (51) ou de l'effet Kerr (52) et (53). Mais la sensibilité et la précision semblent moins grandes qu'en mesurant directement la diffusion Rayleigh dépolarisée. Ces auteurs étudient généralement des molécules non saturées, très anisotropes. Ne pouvant étudier l'influence du milieu (liquide pur, solutions ou gaz), ils admettent implicitement que l'anisotropie optique moléculaire mesurée reste la même quand l'environnement de la molécule change. Nous verrons en conclusion de cette étude que l'influence du milieu peut être au contraire très importante.

A. RESULTATS OBTENUS.

Les anisotropies optiques moléculaires d'un certain nombre d'alcanes normaux, ramifiés ou halogénés ont été mesurées par diffusion Rayleigh dépolarisée à l'état liquide pur ou en solution dans divers solvants (voir tableaux IV et V).

Les mesures ont été faites à 25°C. La longueur d'onde de la lumière incidente est de 5460 Å. L'expérience a montré que pour tous les composés étudiés, on pouvait négliger l'intensité des raies Raman, elle est au maximum cent fois plus faible que l'intensité de la raie Rayleigh. Le tétrachlorure de carbone fait cependant exception à cette règle, l'intensité totale des raies Raman atteint près de dix pour cent de l'intensité de la raie Rayleigh. Mais ceci n'entraîne pas d'erreur systématique dans l'utilisation du tétrachlorure de carbone comme solvant. Rappelons que les valeurs de γ^2 ont été calculées à partir d'une constante absolue de Lord Rayleigh du benzène de $16{,}3.10^{-6}cm^{-1}$.

La précision expérimentale sur l'anisotropie optique γ^2 est d'environ 3 à 4%. Pour obtenir cette précision une technique expérimentale a été spécialement mise au point.

B. TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

a) *Préparation des solutions.*

1) Pureté des composés étudiés.

Les produits utilisés ont été choisis dans le commerce pour leur grande pureté.

Composés	n	γ^2 Å^6 En solution dans				Dans le liquide pur		
		Heptane	Pentane	Cyclohexane	CCl_4	γ^2 Å^6	R_M cm^3	$\Delta^2 . 10^3$
Butane	4	–	–	–	–	2,22	–	–
Pentane	5	–	2,93	2,87	2,65	2,93	25,42	3,19
Hexane	6	–	–	3,40	3,69	4,10	30,03	3,21
Heptane	7	5,38	4,96	4,25	4,30	5,38	34,74	3,14
Octane	8	6,70	–	5,19	5,18	6,64	39,29	3,04
Nonane	9	–	7,90	6,23	6,20	8,50	44,05	3,09
Décane	10	10,34	–	7,36	–	10,77	48,67	3,21
Undécane	11	–	10,64	8,66	–	13,11	53,35	3,25
Dodécane	12	14,09	12,78	9,88	9,53	15,29	58,02	3,21
Tridécane	13	–	–	–	–	18,19	62,70	3,27
Tétradécane	14	–	–	–	–	22,00	67,39	3,42
Hexadécane	16	22,18	19,84	15,30	14,29	26,95	76,66	3,24
Octadécane	18	26,95	–	17,90	17,12	Solide	Solide	Solide
Nonadécane	19	29,99	–	19,10	16,93			
Eicosane	20	30,99	24,34	20,48	19,11			
Tricosane	23	36,40	30,75	24,35	22,57			
Dotriacontane	32	–	–	32,93	–			

Tableau IV - Anisotropie optique moléculaire des alcanes normaux.

On utilise le plus souvent comme solvants le cyclohexane Prolabo RP pour cryoscopie et le tétrachlorure de carbone RP pour analyses. Le cyclohexane précédent présente un spectre ultraviolet pratiquement identique à celui du cyclohexane de qualité spectrométrique et leurs anisotropies optiques mesurées sont identiques.

De plus des quantités importantes de cyclohexane ont été mélangées pour disposer d'un solvant parfaitement homogène pendant l'étude d'une série de composés.

Le benzène utilisé comme étalon d'anisotropie a été débarrassé du thiophène et conservé sur sodium après lavage, séchage et distillation.

La grande pureté des solvants et de tous les solutés a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur *.

2) Préparation des solutions.

Les solutions sont préparées aux concentrations désirées dans des fioles jaugées préalablement étalonnées. L'ajustage de la solution se fait dans un bain thermostaté à 25°C $\pm$ 0°1C. Les concentrations sont connues dans ces conditions à quelques dixièmes de mg pour 100 cm^3 de solution.

3) Mesure de la réfraction moléculaire.

On mesure l'indice de réfraction des liquides purs et des solutions à l'aide d'un réfractomètre de PULFRICH préalablement étalonné et thermostaté à 25° $\pm$ 0°1C par circulation de l'eau du bain précédent. Dans les conditions expérimentales la précision est de l'ordre de 5.10^{-5}, les mesures étant faites pour la longueur d'onde 5460 Å. On mesure directement la masse volumique des solutions en utilisant les fioles jaugées citées précédemment.

On mesure la masse volumique des liquides purs à l'aide d'un pycnomètre à liquide préalablement étalonné en utilisant le même bac de thermostatation que celui des fioles. L'erreur relative ne dépasse pas 4.10^{-4}.

Dans ces conditions la réfraction moléculaire est déterminée avec une précision de 0,02 cm^3.

b) *Etude du dépoussiérage des solutions et des liquides purs.*

L'étude de la diffusion Rayleigh des liquides exige que ceux-ci soient «optiquement purs» c'est-à-dire exempts de poussières ou de particules étrangères qui apportent par réflexion ou par diffraction une contribution aberrante à la diffusion propre du liquide.

* Ces mesures ont été faites pour la plupart au Laboratoire de Chimie Organique. Nous sommes heureux à cette occasion de remercier Messieurs les Professeurs CALAS et VALADE.

Composés	γ^2 °6 Å En solution dans le Cyclohexane	Dans le liquide pur		
		γ^2 °6 Å	R_M cm^3	$\Delta^2.10^3$
ALCANES RAMIFIES				
Tétraméthylméthane	–	1,84	–	–
Méthyl 2 butane	–	2,37	30,12	1,84
Diméthyl 2.2 butane	–	2,03	30,05	1,58
Diméthyl 2.3 butane	–	2,48	29,97	1,95
Methyl 2 pentane	–	3,22	30,12	2,50
Triméthyl 2.2.4 pentane	–	3,61	39,46	1,63
Triméthyl 2.3.4 pentane	–	3,53	39,02	1,63
Diméthyl 2.4 pentane	–	3,32	34,81	1,93
Méthyl 3 pentane	–	2,83	29,92	2,23
Méthyl 3 hexane	–	3,86	34,53	2,28
Méthyl 3 heptane	–	5,15	39,28	2,36
Hexaméthyl 2.6.10.15.19.23. tétracosane	–	28,31	141,80	0,99
Tétraméthyl 2.2.3.3 butane	3,38	—	—	—
HALOGENO 1 ALCANES				
Chloro 1 éthane	–	4,43	16,26	11,84
Chloro 1 propane	4,84	4,89	20,96	7,85
Chloro 1 butane	5,85	6,02	25,61	6,49
Chloro 1 pentane	6,93	7,27	30,24	5,61
Chloro 1 hexane	7,90	8,42	34,87	4,89
Chloro 1 heptane	9,18	9,96	39,56	4,49
Chloro 1 octane	10,44	11,56	44,24	4,17
Chloro 1 hexadécane	19,31	28,23	81,51	3,00
Chloro 1 octadécane	21,55	Solide	Solide	Solide
HALOGENO 1 ALCANES				
Bromo 1 éthane	7,64	7,59	19,19	14,55
Bromo 1 propane	8,70	9,09	23,88	11,26
Bromo 1 butane	9,34	9,92	28,43	8,66
Bromo 1 pentane	10,38	11,73	33,13	7,55
Bromo 1 hexane	11,38	13,27	37,79	6,57
Bromo 1 heptane	12,46	15,17	42,59	5,91
Bromo 1 octane	13,82	17,46	47,13	5,55
Bromo 1 nonane	15,58	19,90	51,80	5,24
Bromo 1 décane	15,70	21,86	56,44	4,85
Bromo 1 dodécane	19,14	27,68	65,81	4,52
Bromo 1 tétradécane	21,48	32,46	75,25	4,05
Bromo 1 hexadécane	24,10	39,50	84,43	3,91

Composés	$\gamma^2 A^{06}$ En solution dans le Cyclohexane	Dans le liquide pur		
		$\gamma^2 A^{06}$	R_M cm^3	$\Delta^2 .10^3$
Bromo 1 octadécane	26,37	Solide	Solide	Solide
Iodure de méthyle	9,35	10,22	19,43	19,1
Iodo 1 éthane	15,00	17,64	24,42	20,9
Iodo 1 propane	17,21	19,92	29,15	16,6
Iodo 1 butane	18,51	22,26	33,75	13,8
Iodo 1 pentane	20,81	24,05	38,42	11,5
Iodo 1 hexane	21,97	25,70	43,08	10,0
Iodo 1 heptane	23,76	27,97	47,74	8,7
Iodo 1 octane	24,95	29,46	52,45	7,6
Iodo 1 nonane	26,68	30,75	56,99	6,7
Iodo 1 décane	29,16	32,95	61,80	6,1
Iodo 1 undécane	30,15	35,22	66,41	5,6
Iodo 1 hexadécane	35,59	50,48	89,97	4,4
POLYCHLOROÉTHANES				
Chloro 1 éthane	—	4,43	16,26	11,84
Dichloro 1.1 éthane	7,28	4,79	21,28	7,47
Trichloro 1.1.1 éthane	5,38	4,99	26,54	5,00
Tétrachloro 1.1.1.2 éthane	7,38	7,06	30,96	5,21
Pentachloro éthane	11,72	11,54	35,81	6,35
Hexachloro éthane	8,05	Solide	Solide	Solide
Dichloro 1.2 éthane	11,44	10,54	21,13	16,68
Trichloro 1.1.2 éthane	14,70	12,75	26,03	13,29
Tetrachloro 1.1.2.2. éthane	12,84	9,16	31,05	6,71

Tableau V - Anisotropie optique moléculaire des alcanes ramifiés, des halogéno 1 alcanes et des polychloro éthanes.

Trois méthodes sont généralement utilisées pour dépoussiérer les liquides : distillation, ultracentrifugation et filtration.

La distillation sous vide sans ébullition a été mise au point par MARTIN (54) (55), utilisée par CABANNES (1) et d'autres mais elle présente deux inconvénients : le dépoussiérage d'une cellule demande beaucoup de temps et cette méthode n'est applicable qu'aux liquides purs.

L'ultracentrifugation est employée généralement par les laboratoires étudiant les macromolécules (56) malgré les risques d'évaporation et les difficultés de pipetage du liquide dépoussiéré.

La méthode utilisée dans cette étude est la filtration sous pression (57). La recherche des meilleures conditions de filtration n'avait été qu'abordée par quelques auteurs. Il nous a paru essentiel de définir les conditions permettant d'obtenir à coup sûr un liquide optiquement pur, l'efficience et la rapidité du dépoussiérage étant deux facteurs importants dans le cadre de l'étude systématique d'un grand nombre de composés chimiques.

Le liquide pur ou la solution traverse une couche de charbon actif tassé sur un filtre de verre fritté de faible porosité (58), (9). De nombreux essais ont montré que la forme de la cuve de filtration a beaucoup d'importance ainsi que la pression de filtration (0,8 à 1 kg d'azote) et la hauteur de charbon actif tassé (1,8 à 2 cm) : dans ces conditions il suffit de trois passages du liquide sur le filtre pour obtenir un dépoussiérage très suffisant, l'opération complète ne demandant pas plus d'une demi heure (9). Ces conclusions peuvent être généralisées à l'ensemble des solvants et solutés organiques.

Le filtre a un double rôle : arrêt des poussières et absorption par le charbon des composés fluorescents (en général de grosses molécules) dont la contribution à la diffusion propre du liquide donnerait des résultats totalement aberrants.

Cette méthode introduit souvent des variations de concentration entre la solution mère et la solution filtrée. Il faut déterminer cette variation de concentration par une mesure d'indice de réfraction pour déterminer la concentration réelle de la solution filtrée.

Si le soluté est solide à température ordinaire l'absorption préférentielle de ce soluté entraîne parfois de trop grandes variations de concentration. Dans ce cas on purifie d'abord le soluté par filtration sur charbon actif d'une solution concentrée ; le composé obtenu par évaporation du solvant est mis en solution ; cette solution est alors filtrée sur une plaquette de verre fritté de porosité très faible (diamètre moyen des pores 1 μ).

Dans ces conditions les solutions mère et filtrée ont la même concentration, le filtre ne contenant plus de charbon absorbant. Les conditions de filtration sont un peu

différentes des précédentes (pression de 0,5 $kgcm^{-2}$ environ ; un à deux passages).

Contrôle des liquides dépoussiérés.

La présence de particules étrangères en suspension dans les liquides est contrôlée en éclairant ces derniers par la lumière intense d'un arc au charbon. Les poussières se détachant comme autant de sources ponctuelles brillantes sur le faisceau diffusé et ces poussières sont observées à l'aide d'une loupe dans une direction perpendiculaire au faisceau incident.

Compte tenu de la sensibilité des appareils utilisés les mesures de diffusion Rayleigh ne sont pas perturbées lorsque une particule au plus passe dans le champ de l'arc par minute (9).

Dans les conditions décrites précédemment deux ou trois minutes sont nécessaires pour observer le passage d'une particule.

Pour comparer les dépoussiérages par filtration et par distillation, ce dernier étant à priori plus efficace, plusieurs liquides purs ont été dépoussiérés par les deux méthodes, puis leurs anisotropies optiques ont été mesurées.

Chaque liquide a été distillé sous vide, dans une cellule spéciale (54), un nombre de fois suffisant pour que l'anisotropie optique mesurée atteigne une valeur constante. Les différences obtenues par les deux méthodes, si elles existent, sont inférieures aux erreurs de mesures de l'anisotropie optique γ^2.

En résumé le dépoussiérage par filtration, tel qu'il a été décrit est efficace et rapide.

c) *Mesure de l'anisotropie optique de composés volatils à température ordinaire.*

Le butane normal et le monochloro éthane ont des points d'ébullition inférieurs à la température ordinaire (0,6°C et 13°C respectivement). Ces composés ont été liquéfiés puis filtrés à -20°C dans une chambre froide*. L'intensité diffusée dépolarisée a été mesurée à 25°C dans des cellules spécialement scellées. L'indice de réfraction n à 25° C a été calculé par extrapolation de la courbe représentant la variation de n avec la température ; cette courbe a été construite en mesurant l'indice de réfraction de -15° C à 0°C ou + 7°C. Les masses volumiques d de ces composés à 25°C ont été calculées à partir des réfractions moléculaires, données elles-mêmes par la systématique de liaisons atomiques (59). Ces masses volumiques sont d'ailleurs en bon accord avec celles qu'on

* Monsieur le Professeur MASSE et ses collaborateurs ont aimablement mis à notre disposition une chambre froide de l'Hopital Saint André de Bordeaux.

calcule par extrapolation de la courbe expérimentale représentant la variation de d avec le nombre d'atomes de carbone des alcanes (butane normal : 0,570 pour 0,575 $g.cm^{-3}$; monochloroéthane : 0,892 pour 0,892 $g.cm^{-3}$).

C. DISCUSSION.

L'anisotropie optique moléculaire γ^2 du benzène en solution dans le tétrachlorure de carbone est de 36 $\mathring{A}^6$. Les valeurs expérimentales de γ^2 des tableaux IV et V sont en général inférieures à ce chiffre mais ne sont jamais négligeables devant l'anisotropie optique du benzène. On a longtemps pensé que les liaisons atomiques σ devaient être bien moins anisotropes que les liaisons π. Ces résultats, qu'on doit rapprocher de ceux obtenus en magnétisme [(60) à (62)] montrent au contraire que l'écart n'est pas très grand.

Les anisotropies optiques moléculaires γ^2 des alcanes normaux, mesurées sur le liquide pur ou à l'aide de solutions diluées dans divers solvants, ont été portées sur la figure 6 en fonction du nombre d'atomes de carbone n de la molécule. Pour un même alcane γ^2 varie beaucoup, très au-delà de l'erreur expérimentale, quand on change l'environnement de la molécule*. Cet effet est d'autant plus marqué que n est plus grand. Les valeurs expérimentales de γ^2 ne sont que des *anisotropies optiques «apparentes»*, dépendant des actions intermoléculaires (effet de champ interne principalement).

Dans ces conditions, la comparaison d'anisotropies optiques expérimentales de composés étudiés dans des milieux différents semble n'avoir aucun sens. On peut craindre alors que les auteurs qui utilisent indifféremment les anisotropies optiques mesurées sur des gaz ou en solution pour en tirer les éléments d'une systématique de polarisabilités principales de liaisons atomiques (98) ne fassent ainsi des erreurs très importantes.

On peut espérer par contre pouvoir comparer les anisotropies optiques d'une série de composés étudiés en solution diluée dans un même solvant peu anisotrope, ne donnant lieu qu'à de faibles interactions soluté-solvant. On peut supposer en première approximation que les perturbations créées par un solvant sur l'anisotropie optique de tous les solutés sont identiques. Si cette hypothèse est réalisée, les variations «relatives» d'anisotropie optique des alcanes normaux quand on passe d'un solvant à un autre doivent être identiques. On peut s'en assurer de la façon suivante. Appelons *«anisotropie optique moléculaire réduite»* le rapport :

$$m^2 = \frac{\text{anisotropie optique } \gamma^2 \text{ du composé étudié dans le solvant s}}{\text{anisotropie optique } \gamma^2 \text{ d'un composé de référence dans le même solvant s}}$$

* On remarque que tous les solvants sont saturés, peu anisotropes, sans moment dipolaire permanent et cependant les écarts observés sur γ^2 sont importants.

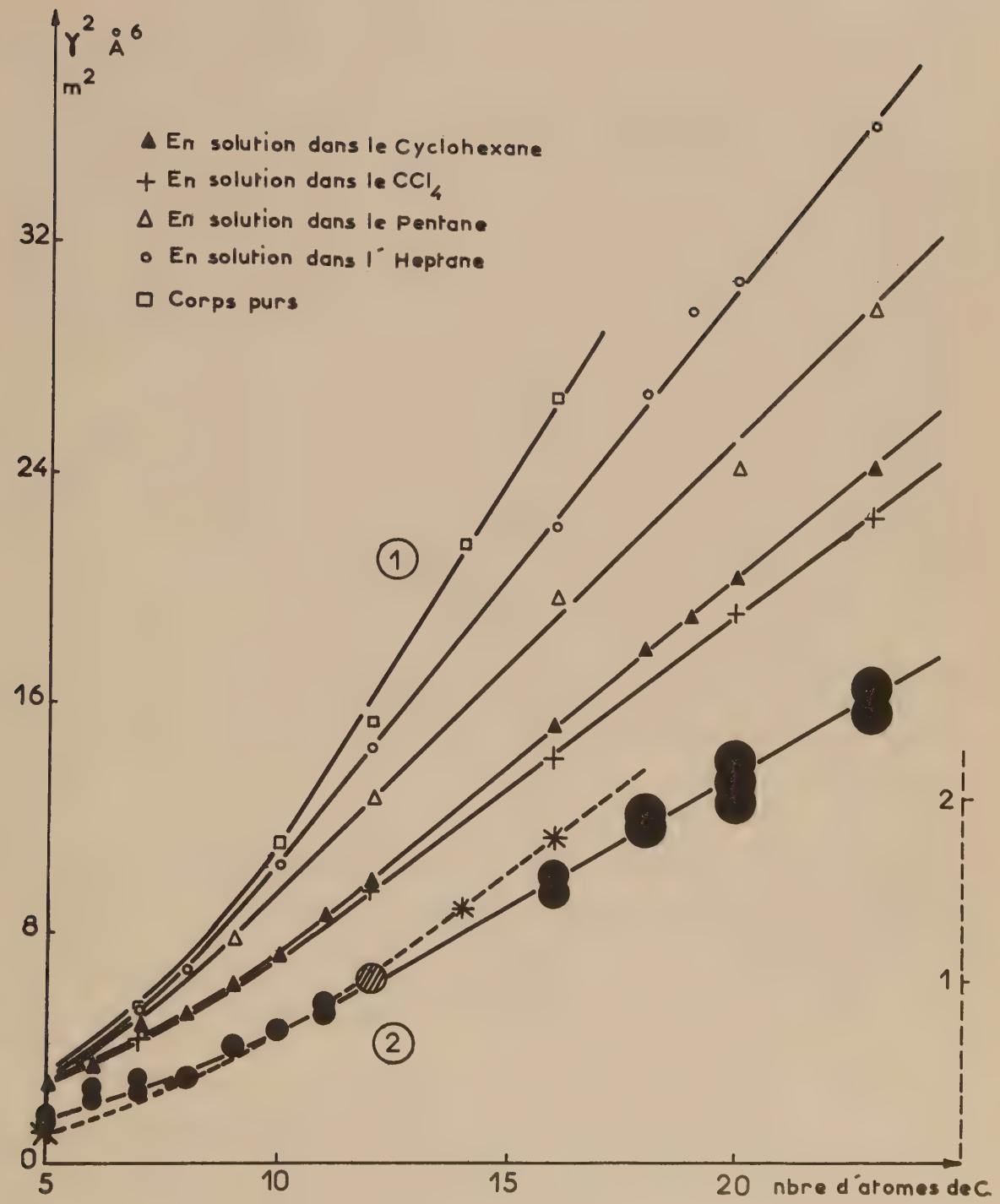

γ² Å⁶
m²
▲ En solution dans le Cyclohexane
+ En solution dans le CCl4
△ En solution dans le Pentane
○ En solution dans l'Heptane
□ Corps purs
32
24
16
8
0
1
2
5
10
15
20
nbre d'atomes de C.

Fig. 6

Pour des raisons techniques, la valeur de γ^2 du dodécane est toujours connue avec plus de précision que celles des autres alcanes. C'est pourquoi nous avons choisi le dodécane comme composé de référence. Sur la figure 6 sont portées les valeurs de m^2 de tous les alcanes normaux dans les divers solvants en fonction du nombre d'atomes de carbone n. L'imprécision expérimentale est grossièrement représentée par la surface de chaque cercle. Dans ces conditions les points représentant les valeurs de m^2 d'un même alcane dans les divers solvants sont tous confondus. On a également porté les valeurs de m^2 calculées à partir des anisotropies optiques γ^2 des liquides purs (+ sur la courbe) ; ces valeurs se distinguent légèrement des précédentes, mais on doit remarquer qu'elles ne correspondent pas à des anisotropies optiques «réduites», puisque l'environnement moléculaire n'est pas le même dans le dodécane et les autres alcanes purs. L'hypothèse précédemment émise est donc vérifiée par ces résultats. Une étude comparative de l'anisotropie optique γ^2 et de la structure moléculaire peut être entreprise si tous les composés sont étudiés en solution diluée dans un solvant inerte.

Les anisotropies optiques γ^2 des alcanes mesurées dans un même solvant augmentent régulièrement en fonction du nombre d'atomes de carbone. En admettant que les polarisabilités principales de chaque molécule sont de simples combinaisons tensorielles des polarisabilités principales des liaisons atomiques, il est possible de calculer l'anisotropie optique moléculaire à partir des anisotropies optiques de liaisons pour une forme géométrique donnée. Dans le cas des alcanes, le problème est compliqué par l'existence simultanée de plusieurs formes géométriques à température ordinaire (isomères de rotation). L'étude approfondie de la structure moléculaire des alcanes par diffusion Rayleigh depolarisee sera envisagee dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE DES ALCANES NORMAUX

DIFFERENCE D'ENERGIE ENTRE ISOMERES DE ROTATION ANISOTROPIES OPTIQUES DES LIAISONS ATOMIQUES C-C ET C-H

Dans le précédent chapitre nous avons vu que les valeurs expérimentales de m^2 des alcanes sont indépendantes du solvant utilisé quand celui-ci ne présente que de faibles interactions avec le soluté. Elles ne dépendent que de la structure électronique et géométrique des molécules étudiées. Ce résultat nous a conduit à essayer de relier les valeurs de m^2 aux anisotropies optiques des liaisons atomiques présentes dans les alcanes.

L'idée d'attacher un ellipsoïde de polarisabilités principales à chaque liaison atomique fut exprimée pour la première fois par MEYER et OTTERBEIN (63). Plus tard d'autres auteurs ont cherché à déterminer les polarisabilités principales de quelques liaisons atomiques à partir de mesures d'effet Kerr, d'effet Rayleigh et de réfraction moléculaire (51) (52) et [(64) à (69)]. Mais les valeurs obtenues pour une même liaison par les différents auteurs sont très différentes. La connaissance des polarisabilités principales des liaisons serait cependant très importante car elle permettrait de déter-

miner la structure géométrique ou électronique de molécules inconnues (52) (53) et [(68) à (70)]. Il suffirait d'ailleurs de connaître les anisotropies optiques des liaisons, comme nous le verrons plus loin. Si une liaison atomique A-B admet une symétrie de révolution, nous appellerons anisotropie optique de cette liaison, l'expression :

$$\gamma^2_{A\text{-}B} = (\alpha_{\parallel}^{A\text{-}B} - \alpha_{\perp}^{A\text{-}B})^2 \text{ avec } \gamma_{A\text{-}B} = \alpha^{A\text{-}B} - \alpha_{\perp}^{A\text{-}B}$$

$\alpha_{\parallel}^{A\text{-}B}$ et $\alpha_{\perp}^{A\text{-}B}$ sont les polarisabilités principales parallèlement et perpendiculairement à la liaison.

On peut relier l'anisotropie optique moléculaire des alcanes normaux, aux anisotropies optiques des liaisons C-H et C-C à condition de connaître la structure géométrique de chaque molécule. Il faut de plus faire les hypothèses suivantes :

Un tenseur de polarisabilité est attaché à chaque liaison atomique. On suppose que les polarisabilités principales ne sont pas modifiées quand la même liaison se trouve dans des composés différents, à condition que l'environnement y soit identique*. Dans ces conditions les polarisabilités principales moléculaires sont de simples combinaisons des polarisabilités principales de liaisons, suivant les règles d'un tenseur du second ordre.

On suppose également que les liaisons C-H et C-C admettent une symétrie de révolution et que tous les angles de liaisons sont tétraédriques.

CALCUL DES ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES DES ALCANES NORMAUX

a) *Isomères de rotation.*

On sait que de nombreux isomères de rotation interne peuvent exister dans les alcanes dès qu'ils contiennent plus de trois atomes de carbone (72). Dans le cas du butane normal, par exemple, trois conformations sont possibles, correspondant aux isomères de rotation trans et gauches (sur la figure n° 7, les trois conformations ont été schématisées selon la représentation de NEWMANN). A chaque conformation correspond un puits de potentiel ; l'énergie de rotation interne est la même pour les deux formes énantiomorphes gauches G et G', plus faible pour la forme trans Tr. La différence d'éner-

* Les interactions électriques dues au reste de la molécule perturbent les polarisabilités principales de chaque liaison (effet de champ interne). Mais les polarisabilités «apparentes» sont les mêmes dans des composés différents quand les liaisons atomiques voisines restent inchangées (71).

gie ΔE entre les formes gauches et trans est suffisamment grande pour que la forme trans soit nettement plus stable.

Les raies Raman du butane normal observées par MIZUSHIMA (73) sont assez fines pour qu'on puisse admettre qu'à température ordinaire toutes les molécules de butane existent uniquement sous la forme trans ou gauche.

Quand un alcane normal contient plus de quatre atomes de carbone, le nombre d'isomères de rotation peut être très élevé. La rotation des groupements alcoyles autour de chaque liaison C-C est empêchée, trois isomères de rotation sont possibles, analogues à ceux du butane (fig. n° 8).

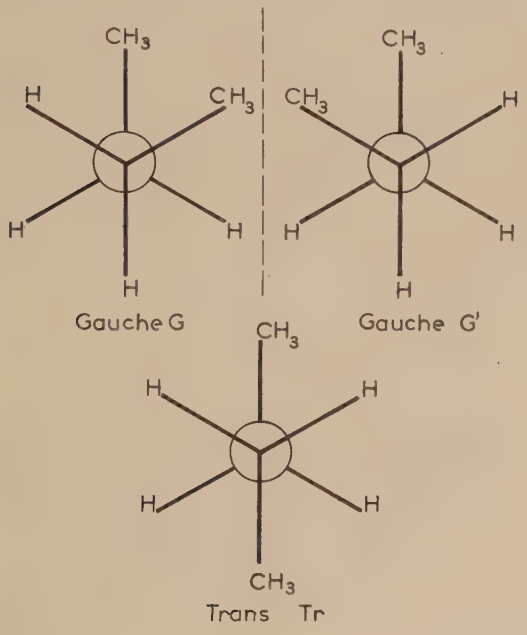


Fig. 7

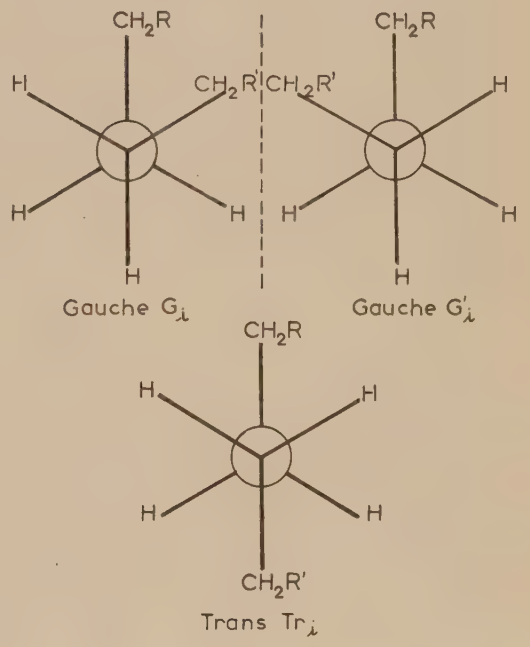
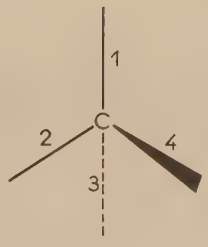


Fig. 8



- Fig. 9 -

L'énergie de rotation interne étant due essentiellement aux interactions entre atomes proches [(74) à (78)], on peut admettre raisonnablement que les différences d'énergie entre formes gauches (G_i ou G'_i) et trans (Tr_i) sont identiques, quelle que soit la liaison C-C considérée, et égales à la différence d'énergie ΔE existant dans le butane normal.

Dans l'isomère de rotation d'un alcane donné, d'énergie la plus basse, les groupements alcoyles doivent tous être en position trans (la conformation correspondante de l'alcane, en «zig-zag», sera désignée par le symbole Tr). Pour un isomere different comportant k groupements en position gauche, l'énergie sera plus élevée de la quantité $k\Delta E$ (cette conformation sera représentée par le symbole G_i). A une température T donnée, la probabilité d'existence d'une molécule sous une forme donnée sera d'autant plus grande que l'énergie correspondant à cette forme sera plus faible. On peut admettre que la répartition des molécules d'un alcane selon les diverses conformations possibles suit la loi de Boltzmann. Pour le butane normal par exemple, si n_{Tr} et n_G sont les nombres de molécules trans (Tr) et gauches (G) à la température T, le rapport $\frac{n_G}{n_{Tr}}$ est donné par la relation (79) :

$$\frac{n_G}{n_{Tr}} = \frac{Z_G}{Z_{Tr}} \; e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

où Z_G et Z_{Tr} sont les sommes d'états totales correspondantes, ΔE la différence d'énergie entre les molécules trans et gauches dans leurs états fondamentaux. On peut les décomposer en produits de sommes d'états partielles, relatives aux divers mouvements moléculaires. Les deux isomères ont certainement des sommes d'états électronique, nucléaire et de translation identiques. Par contre les sommes d'états de vibration et de rotation externe peuvent différer. Le calcul classique de ces sommes d'états conduit à l'expression suivante (80) :

$$\frac{n_G}{n_{Tr}} = \frac{\prod_i \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)_G}{\prod_i \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)_{Tr}} \cdot \frac{\sigma_{Tr}}{\sigma_G} \frac{(I_x I_y I_z)_G^{1/2}}{(I_x I_y I_z)_{Tr}^{1/2}} \; e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = p \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

ν_i est la fréquence de la vibration normale i ; I_x, I_y, I_z sont les moments d'inertie principaux de chaque conformation, σ_{Tr} et σ_G, les degrés de symétrie des formes correspondantes ($\frac{\sigma_{Tr}}{\sigma_G} = 1$).

T est la température absolue ; ΔE, la différence d'énergie de rotation interne définie précédemment.

En pratique, p ne diffère guère de un (81) (102). Dans le cas du 1-2 dichloroéthane, p est supérieur à 0,95 à température ordinaire et serait encore égal à 0,90 à 500° K (73). C'est pourquoi nous prendrons systématiquement p égal à un dans la suite des calculs.

$$\frac{n_G}{n_{Tr}} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

Les conformations G et G' étant isomères optiques, leurs sommes d'états sont identiques ; les pourcentages d'isomères trans et gauches dans le butane normal seront ainsi :

$$\frac{n_{Tr}}{n_{Tr} + n_G + n_{G'}} = \frac{1}{1 + 2e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}$$

$$\frac{n_G}{n_{Tr} + n_G + n_{G'}} = \frac{n_{G'}}{n_{Tr} + n_G + n_{G'}} = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}$$

b) *Anisotropies optiques moléculaires des divers isomères de rotation.*

Les anisotropies optiques moléculaires des isomères de rotation d'un même alcane peuvent être très différentes.

Si les groupements alcoyles d'un alcane normal ne peuvent occuper que les positions trans et gauches définies précédemment, les directions des liaisons atomiques C-C et C-H ne sont pas quelconques. Elles sont obligatoirement parallèles aux quatre liaisons d'un atome de carbone quelconque de la molécule, pris comme référence (fig. 9).

Une conformation donnée d'un alcane contenant n atomes de carbone, comportera par exemple n_1 liaisons C-C et p_1 liaisons C-H parallèles à la direction 1, etc... On a évidemment :

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = n - 1$$

$$p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 2n + 2$$

La connaissance de ces paramètres suffit pour calculer l'anisotropie optique moléculaire γ^2 de l'isomère à partir des anisotropies optiques de liaisons C-C et C-H. Trois méthodes de calcul ont été utilisées. Dans les trois cas, on détermine tout d'abord les cosinus directeurs qui relient les axes principaux de polarisabilité de toutes les liaisons atomiques aux trois axes Ox, Oy, Oz d'un système de référence choisi pour sa commodité.

Suivant la première méthode, on cherche ensuite la position des axes principaux par rapport au trièdre de référence, puis on calcule les polarisabilités principales moléculaires et γ^2.

La deuxième méthode* permet d'obtenir directement γ^2. La connaissance des cosinus directeurs précédents permet de calculer tous les éléments du tenseur de polarisabilité lié aux axes Ox, Oy, Oz. Ces éléments peuvent être représentés par la matrice suivante :

$$\begin{matrix} a_{XX} & a_{XY} & a_{XZ} \\ a_{YX} & a_{YY} & a_{YZ} \\ a_{ZX} & a_{ZY} & a_{ZZ} \end{matrix}$$

Les valeurs propres de cette matrice sont les polarisabilités principales moléculaires a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}. L'anisotropie optique moléculaire γ^2 peut être mise sous la forme :

$$\gamma^2 = (\sum_r a_{rr})^2 - 3\sum_{rs} a_{rr}a_{ss} \qquad r, s = x; y, z ; \quad r \neq s$$

où n'apparaissent que les sommes des valeurs propres de la matrice précédente et la somme des produits de ces valeurs, prises deux à deux. On montre facilement dans ces conditions que γ^2 peut être directement exprimé en fonction des éléments de la matrice précédente :

$$\gamma^2 = a^2_{XX} + a^2_{YY} + a^2_{ZZ} + 3(a^2_{XY} + a^2_{YZ} + a^2_{XZ}) - (a_{XX}a_{YY} + a_{YY}a_{ZZ} + a_{XX}a_{ZZ})$$

La première méthode permet de déterminer la position des axes principaux de polarisabilité, la seconde conduit plus rapidement à la valeur de γ^2. La troisième méthode qui sera exposée brièvement dans l'appendice conduit au même résultat en utisant les invariants du tenseur de polarisabilité.

Soient $\gamma_H{}^2$ et $\gamma_C{}^2$ les anisotropies optiques des liaisons C-H et C-C ; les calculs précédents appliqués aux alcanes permettent d'obtenir une formule générale pour γ^2 :

$$\gamma^2 = \left[\frac{4}{3}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2) - \frac{1}{3}(n-1)^2\right]\left[\gamma_C - 2\gamma_H\right]^2$$

identique à celle trouvée par SMITH et MORTENSEN (102) suivant une méthode de calcul un peu différente des nôtres.

Nous utiliserons par la suite une représentation simplifiée de cette relation**:

* Les auteurs remercient Monsieur MARAVAL pour l'aide précieuse qu'il leur a apportée lors de la mise au point de cette méthode.

** Nous avons choisi Λ^2, et non Λ comme SMITH et MORTENSEN, pour des raisons d'homogénéité de la formule donnant γ^2.

$$\gamma^2 = \Lambda^2\Gamma^2 \quad \text{avec} \quad \Gamma = \gamma_C - 2\gamma_H$$

On observe que pour tous les isomères de rotation de tous les alcanes normaux, l'anisotropie optique moléculaire est proportionnelle à une fonction simple Γ^2 des anisotropies optiques des liaisons C-C et C-H.

La formule précédente permet donc de calculer facilement l'anisotropie optique moléculaire de n'importe quel isomère de rotation d'un alcane donné, en fonction de Γ^2. Ces calculs ont été faits pour tous les isomères de rotation des alcanes normaux, du butane au décane.

c) *Anisotropie optique moléculaire moyenne d'un alcane normal.*

La mesure de la diffusion Rayleigh dépolarisée d'un alcane ne conduit qu'à une anisotropie optique moléculaire moyenne γ^2, relative au mélange de tous les isomères présents.

L'intensité dépolarisée diffusée par un soluté d'anisotropie optique γ^2 se trouvant dans une solution de concentration C moles par litre, peut se mettre sous la forme :

$$i_{soluté} = Kc\gamma^2$$

K sera une constante au cours de ce raisonnement.

Si le soluté est constitué par un mélange de p isomères de rotation, ayant des anisotropies optiques différentes, l'intensité dépolarisée diffusée par le soluté prend la forme :

$$i_{soluté} = Kc \sum_{i=1}^{p} \gamma_i^2 \frac{c_i}{c} = Kc\gamma^2$$

c_i est la concentration en isomère i ; c, la concentration totale en soluté ; γ^2 est l'anisotropie optique moléculaire moyenne du soluté, telle que la donne l'expérience*.

Soit n_i le nombre de molécules d'isomère i, le rapport :

$$\frac{c_i}{c} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{p} n_i}$$

est le pourcentage de molécules d'isomère i dans le mélange. Or les pourcentages de tous les isomères présents dans un alcane donné ont été calculés précédemment en fonction des différences d'énergie entre conformations. L'anisotropie optique moléculaire

* γ^2 peut donc être considéré comme une grandeur additive. Il est facile de montrer dans ces conditions que le facteur de dépolarisation, en diffusion Rayleigh, ne l'est pas.

moyenne d'un alcane sera de la forme :

$$\gamma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{p} \gamma_i^2 \, n_i}{\sum_{i=1}^{p} n_i} = \Gamma^2 \frac{\sum_{i=1}^{p} \Lambda_i^2 \, n_i}{\sum_{i=1}^{p} n_i}$$

Et à partir des résultats précédents :

$$\gamma^2 = \frac{\Lambda_{Tr}^2 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \sum_{i=1}^{k} \Lambda_{G_i^1}^2 + e^{-\frac{2\Delta E}{RT}} \sum_{i=1}^{k'} \Lambda_{G_i^2}^2 + \cdots\cdots}{1 + ke^{-\frac{\Delta E}{RT}} + k'e^{-\frac{2\Delta E}{RT}} + \cdots\cdots} = \Gamma^2 \Lambda^2$$

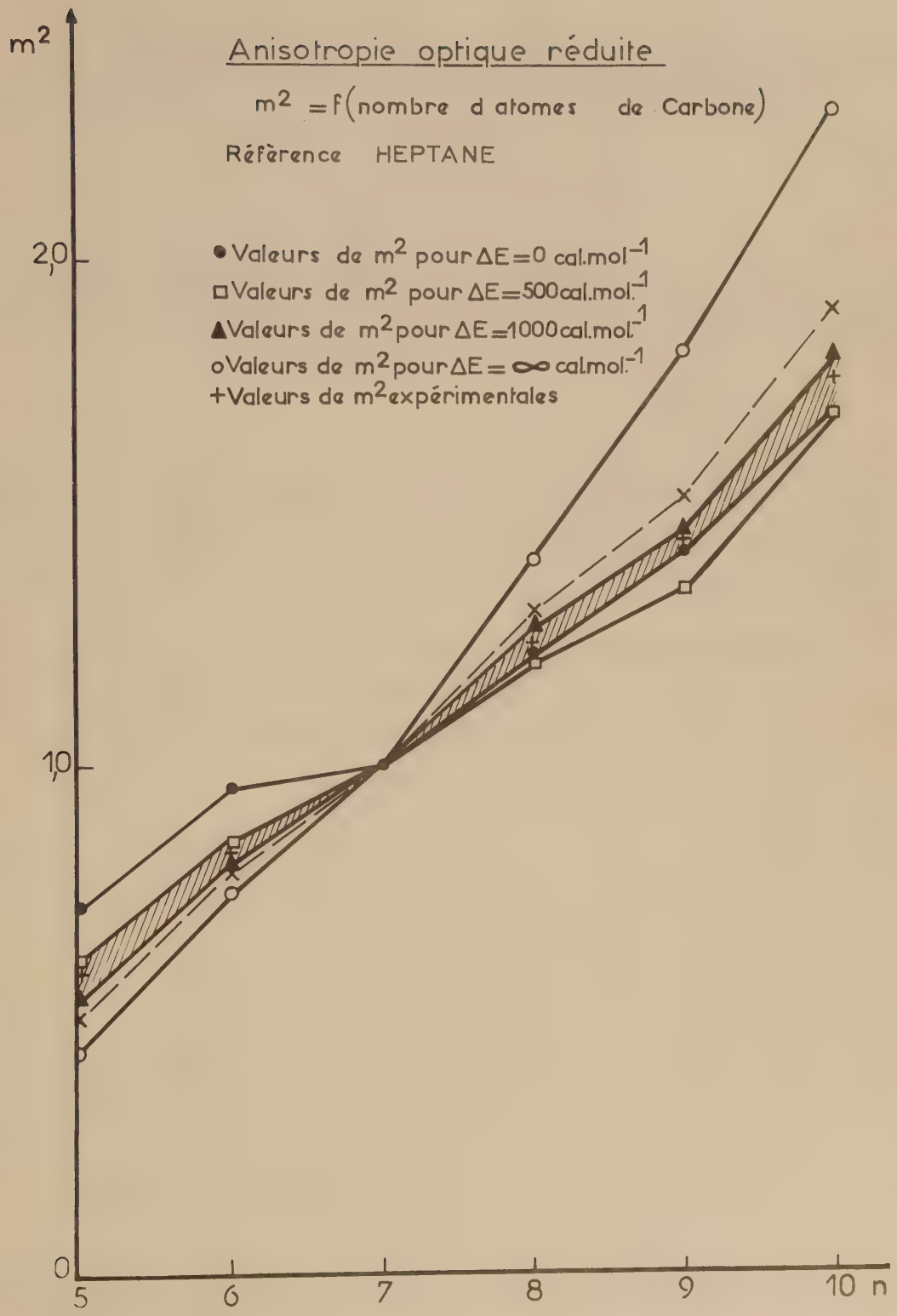
On suppose dans cette expression que k isomeres gauches G_i^1 ne présentent par rapport à la forme entièrement trans qu'une rotation d'un groupement alcoyle en position gauche. Dans les isomères G_i^2, deux groupements sont en position gauche, etc...

Les valeurs des anisotropies optiques moléculaires moyennes à 25°C ont été calculées pour tous les alcanes normaux du butane au décane en fonction de ΔE. Certaines conformations doivent être éliminées, car elles présentent des tensions interatomiques très importantes, conduisant à une énergie moléculaire élevée, l'encombrement stérique y étant très grand. On a porté sur le tableau VI quelques valeurs de Λ^2 calculées pour ΔE = 800 cal.mole^{-1} en tenant compte de toutes les conformations, ou seulement de celles qui sont permises.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de SMITH et MORTENSEN (102).

Composés	Nombre total de conformations	Λ^2 ΔE=800 cal.mole^{-1} toutes conformations	Λ^2 ΔE=800 cal.mole^{-1} conformations permises	Λ^2 ΔE=800 cal.mole^{-1} Ref. 102
Butane	3	2,75	2,75	2,76
Pentane	9	3,89	3,73	3,73
Hexane	27	5,22	5,44	5,44
Heptane	81	6,23	6,62	6,72
Octane	243	7,86	8,25	8,52
Nonane	729	9,09	9,46	9,95
Décane	2187	10,81	11,73	11,77

Tableau VI - Valeurs de Λ^2 pour ΔE = 800 cal.mole^{-1}.


m²
Anisotropie optique réduite
m² = f(nombre d atomes de Carbone)
Référence HEPTANE
● Valeurs de m² pour ΔE = 0 cal.mol⁻¹
□ Valeurs de m² pour ΔE = 500 cal.mol⁻¹
▲ Valeurs de m² pour ΔE = 1000 cal.mol⁻¹
o Valeurs de m² pour ΔE = ∞ cal.mol⁻¹
+ Valeurs de m² expérimentales
2,0
1,0
0
5
6
7
8
9
10
n

- Fig. 10 -

Discussion.

Par définition, l'anisotropie optique réduite d'un alcane par rapport à l'heptane* sera :

$$m^2 \text{ (alcane)} = \frac{\gamma^{2}_{\text{(alcane)}}}{\gamma^{2}_{\text{(heptane)}}}$$

Les anisotropies optiques réduites théoriques sont indépendantes de Γ^2, elles ne dépendent que de la température et de la différence d'énergie ΔE entre isomères de rotation. Les valeurs théoriques de m^2 des premiers alcanes normaux (n = 4 à 10) ont été calculées pour diverses valeurs de ΔE et portées sur la figure n° 10.

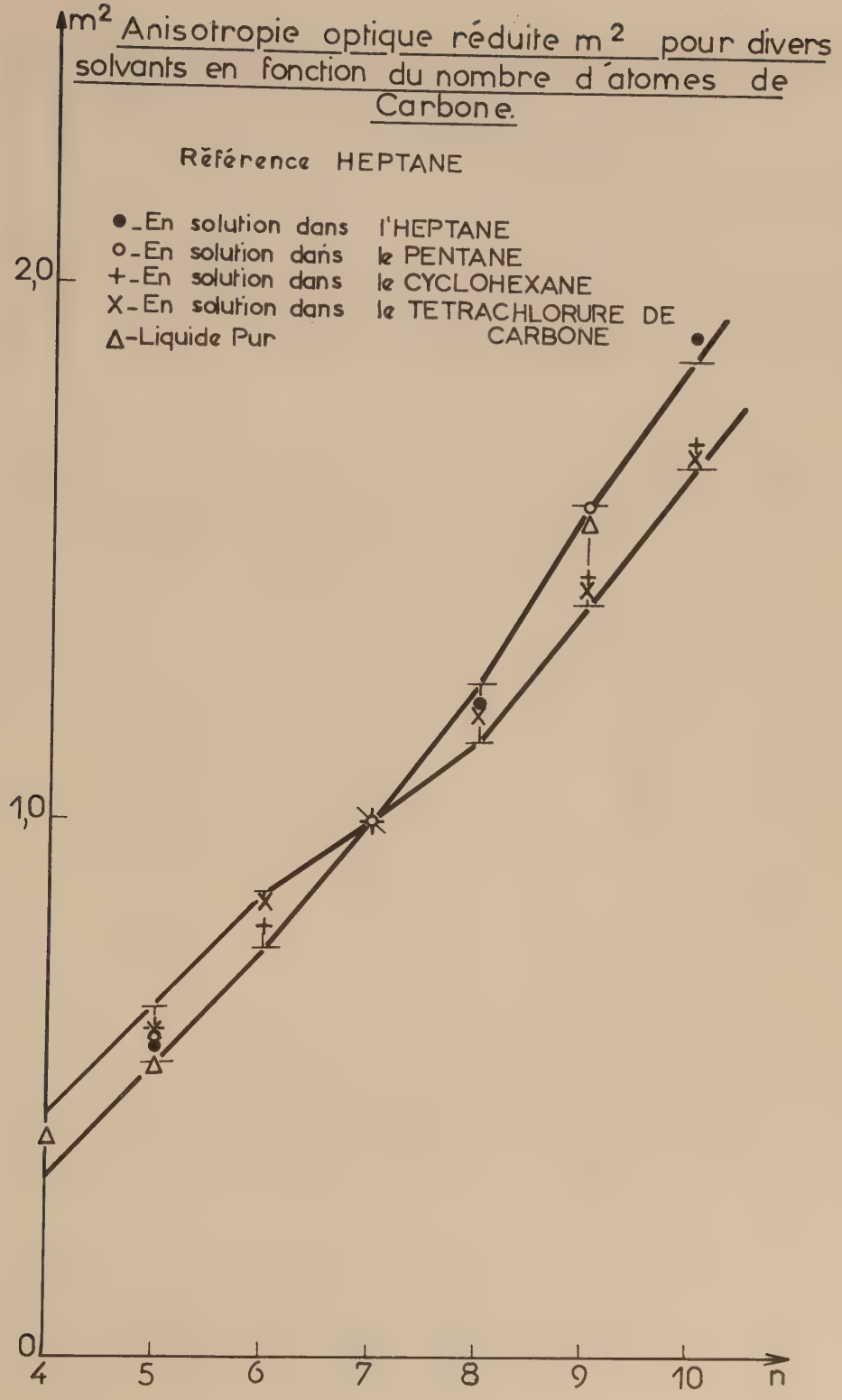
d) ***Détermination de*** ΔE.

Si un alcane normal contient moins de dix atomes de carbone, toutes les valeurs expérimentales de m^2 sont égales, à la précision des mesures, qu'elles aient été obtenues en solution dans divers solvants, ou sur le liquide pur (voir fig: 11). La comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de m^2 permet de déterminer quelles doivent être les valeurs de ΔE dans ces molécules (tableau VII).

Alcanes	m^2 expérimental valeur moyenne	ΔE cal. mole^{-1} valeurs moyennes
Butane	0,41	800
Pentane	0,58 ± 0,06	700
Hexane	0,82 ± 0,08	680
Heptane	1	–
Octane	1,23 ± 0,10	700
Nonane	1,45 ± 0,15	880
Décane	1,77 ± 0,18	850

Tableau VII - Valeurs de ΔE pour les alcanes n = 4 à 10.

* Parmi les résultats étudiés théoriquement l'heptane est celui qui conduit aux meilleurs résultats expérimentaux.


m² Anisotropie optique réduite m² pour divers solvants en fonction du nombre d'atomes de Carbone.
Référence HEPTANE
●-En solution dans l'HEPTANE
o-En solution dans le PENTANE
+-En solution dans le CYCLOHEXANE
X-En solution dans le TETRACHLORURE DE CARBONE
Δ-Liquide Pur
2,0
1,0
0
4
5
6
7
8
9
10
n

- Fig. 11 -

Auteurs	Références	ΔE gauche_trans cal. mole $^{-1}$	Méthode d'étude	Composés	Etat du composé
PITZER	(82)	800	Thermodynamique Statistique	Alcanes	Gazeux
ASTON	(83)	800	Thermodynamique Statistique	Butane	Gazeux
MIZUSHIMA	(73)	800	Effet Raman	Butane	Liquide
MIZUSHIM.	(84)	530	Effet Raman	Pentane	Liquide
SHEPPARD	(85)	770±90	Moments dipolaires	Butane	Liquide Solide
SHEPPARD	(86)	500 ±70	Effet Raman	Pentane_Hexane	Liquide
AXFORD	(87)	800	Infra_Rouge	Butane	Liquide Solide
YOKOTA	(88)	800	Thermodynamique Statistique	Alcanes	Liquide
ITO	(89)	700	Thermodynamique Classique	Butane	Gazeux
NIELSEN	(90)	490	Infra_Rouge	Polyéthylène	Liquide
NOVAK	(91)	500 à 1200	—	Alcanes	Liquide
BORISOVA	(92)	900 ± 200	—	Butane	Gazeux
BONHAM	(93)	630 ±350	Diffraction Electronique	Butane	Gazeux
PITZER	(94)	900	—	Méthylcyclohexane	Liquide
Cette Etude		780 ± 80	Diffusion Rayleigh Dépolarisée	Alcanes	Liquide

Tableau VIII - Valeurs de ΔE pour les alcanes suivant divers auteurs.

On peut admettre qu'une même différence d'énergie ΔE entre conformations gauches et trans existe dans tous ces alcanes, de valeur moyenne :

$$\Delta E = 780 \pm 80 \text{ cal.mole}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec celles qu'ont déterminées d'autres auteurs par des méthodes très différentes (Tableau VIII) [(95) à (97)].

Des auteurs (73) (86) ont trouvé une différence d'énergie légèrement plus basse (500 cal.mole^{-1} environ) pour les alcanes normaux autres que le butane. Nos résultats nous conduisent cependant à adopter une même valeur pour tous les alcanes normaux.

e) Détermination de Γ.

La différence d'énergie ΔE étant maintenant connue, on peut calculer la valeur théorique de Λ^2 de chaque alcane, puis Γ^2, à partir des anisotropies optiques moléculaires γ^2 expérimentales (tableau IX).

Composés	$\Lambda^2 = \frac{\gamma^2}{\Gamma^2}$ théorique	Γ Å^3 Dans le liquide pur	Γ Å^3 En solution dans			
			Cyclohexane	CCl_4	Pentane	Hexane
Butane	2,75	0,90	—	—	—	—
Pentane	3,73	0,89	0,84	0,84	0,89	—
Hexane	5,44	0,87	0,79	0,79	—	—
Heptane	6,62	0,90	0,80	0,81	0,865	0,90
Octane	8,25	0,90	0,79	0,79	—	0,90
Nonane	9,46	0,95	0,81	0,81	0,90	—
Décane	11,73	0,96	0,79	—	0,88	0,94

Tableau IX

Valeurs de Γ déterminé à partir des alcanes pour ΔE = 800 cal.mole^{-1}

Dans tous les cas, les valeurs de Γ^2 restent voisines; elles sont comprises entre 0,80 et 0,95 Å^3 environ. On peut remarquer cependant que les valeurs de γ^2 obtenues pour tous les alcanes étudiés en solution dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone conduisent à la même valeur de Γ :

$$\Gamma = 0,81 \pm 0,01 \text{ Å}^3$$

La valeur moyenne obtenue en solution dans les alcanes ou pour les liquides purs est légèrement plus élevée :

$$\Gamma = 0,90 \pm 0,01 \text{ Å}^3$$

Le milieu environnant les molécules étudiées influe sur les anisotropies optiques

«apparentes» des liaisons atomiques, mais des molécules de même nature ont des effets identiques sur Γ.

STEIN, SMITH et leurs collaborateurs [(98) à (102)] ont cherché à déterminer la valeur de Γ dans les alcanes normaux gazeux, en mesurant leurs facteurs de dépolarisation (effet Rayleigh). Les valeurs qu'ils ont trouvées pour Γ varient d'un alcane à l'autre. Il ne faut peut-être pas s'en étonner quand on sait les difficultés qu'il y a à mesurer avec précision les facteurs de dépolarisation des gaz (103).

f) Détermination des anisotropies optiques des liaisons C-C et C-H.

L'étude précédente ne conduit qu'à la connaissance de :

$$\Gamma = \gamma_C - 2\gamma_H$$

Ce résultat est d'ailleurs suffisant pour étudier les structures de tous les hydrocarbures saturés, simples ou substitués. Mais il est cependant utile de connaître séparément γ_C et γ_H. Il est nécessaire pour cela de mesurer l'anisotropie optique moléculaire de composés organiques supplémentaires (104).

Supposons, en première approximation, que la double liaison C=C dans le butène admette une symétrie de révolution. Soit $\gamma^2_{C=C}$ l'anisotropie optique de cette liaison. On calcule facilement les anisotropies optiques moléculaires des deux buténes cis (I) et trans (II) et du diméthyl 2-3 butène 2 (III) en fonction de $\gamma_{C=C}$, γ_C et γ_H :

$$(I)\quad \gamma^2_I = \gamma^2_{C=C} + \frac{7}{4}\gamma^2_C - \frac{1}{2}\gamma_{C=C}\gamma_C$$

$$(II)\quad \gamma^2_{II} = \gamma^2_I + \frac{9}{4}\Gamma^2$$

Pour le diméthyl 2-3 butène 2, deux résultats sont possibles :

$$(III)\quad \gamma^2_{III} = \gamma^2_{C=C} + (\gamma_C - \gamma_H)^2 - (\gamma_C - \gamma_H)\gamma_{C=C}$$

si les angles des liaisons C=C– C sont pris égaux à 120°.

$$(III')\quad \gamma^2_{III} = \gamma^2_{C=C} + 10{,}75\,(\gamma_C - \gamma_H)^2 - 2{,}5\,(\gamma_C - \gamma_H)\gamma_{C=C}$$

pour des angles de 111° ; cette valeur a été proposée après étude de diffraction électronique de la vapeur (105).

Ce jeu d'équation permet de calculer séparément Γ, γ_C, γ_H et $\gamma_{C=C}$. Les anisotropies optiques moléculaires de ces trois composés ont été mesurées sur les liquides purs (104). L'équation (II) suffit pour calculer Γ :

$$\Gamma = 0{,}99 \pm 0{,}10\ \text{Å}^3$$

Pour des raisons à la fois théoriques et expérimentales, la précision sur Γ ne

peut être que très inférieure à c. e qu'on obtient en étudiant les alcanes normaux. Les deux valeurs se recoupent, il semble que les liaisons C-C et C-H possèdent des anisotropies optiques apparentes voisines dans les butènes et les alcanes, bien que les liaisons atomiques voisines y soient différentes. Les équations (III) et (III'), combinées à l'équation (I), conduisent aux mêmes valeurs de γ_C et γ_H

$$\gamma_C = \alpha_{\parallel}^{C-C} - \alpha_{\perp}^{C-C} = 1{,}42 \text{ Å}^3$$

$$\gamma_H = \alpha_{\parallel}^{C-H} - \alpha_{\perp}^{C-H} = 0{,}22 \text{ Å}^3$$

Les polarisabilités optiques moyennes α des liaisons C-C et C-H ont été calculées à partir des mesures de réfraction moléculaire (59).

$$\alpha^{C-C} = \frac{\alpha_{\parallel}^{C-C} + 2\alpha_{\perp}^{C-C}}{3} = 0{,}515 \text{ Å}^3$$

$$\alpha^{C-H} = \frac{\alpha_{\parallel}^{C-H} + 2\alpha_{\perp}^{C-H}}{3} = 0{,}660 \text{ Å}^3$$

L'ensemble des résultats expérimentaux précédents suffit pour calculer les polarisabilités principales des deux liaisons :

$\alpha_{\parallel}^{C-C} = 1{,}46 \text{ Å}^3$ $\quad$ $\alpha_{\perp}^{C-C} = 0{,}04 \text{ Å}^3$ $\quad$ $\dfrac{\alpha_{\parallel}^{C-C}}{\alpha_{\perp}^{C-C}} = 36$

$\alpha_{\parallel}^{C-H} = 0{,}81 \text{ Å}^3$ $\quad$ $\alpha_{\perp}^{C-H} = 0{,}51 \text{ Å}^3$ $\quad$ $\dfrac{\alpha_{\parallel}^{C-H}}{\alpha_{\perp}^{C-H}} = 1{,}37$

Nous avons porté sur le tableau X ces valeurs et celles obtenues par d'autres auteurs, [(64) à (69)] (51) [(106) à (109)] en les classant par ordre chronologique. En effet la dispersion des résultats est très grande et la comparaison avec les résultats de cette étude ne peut être directe, les longueurs d'onde incidentes étant différentes. Mais cette différence de longueur d'onde ne peut pas expliquer les écarts observés entre les valeurs des polarisabilités ; cependant les conclusions tirées au cours de cette étude rendent douteux un certain nombre de résultats. Pour calculer ces polarisabilités, des auteurs ont comparé les anisotropies optiques moléculaires de composés, dont certains avaient été étudiés à l'état liquide, d'autres gazeux, et parfois même à l'état solide. Or nous avons vu dans la première partie que le milieu d'étude pouvait influer assez fortement sur γ^2. Les anisotropies optiques moléculaires des composés gazeux ont été déterminées à partir de leurs facteurs de dépolarisation ρ ; nous avons déjà vu qu'une forte incertitude régnait sur les valeurs expérimentales de ρ, plus particulièrement sur les valeurs anciennes (103). Enfin quelques auteurs ont admis à priori l'isotropie de la liaison C-H. D'après les résultats de cette étude, on voit qu'effectivement l'aniso-

Polarisabilités	SACHSSE 1935	WANG 1939 5893 Å	DENBIGH 1940 λ = 5893 Å	BUNN & DAUBENY 1954 λ = 5893 Å	BOLTON 1954 λ = 5893 Å	LE FÈVRE 1955 λ = 5893 Å	VUKS 1957 5893 Å	PHILIPPOFF 1960 λ = 5893 Å	ZURCHER 1962 λ = 5893 Å	Cette étude λ = 5460 Å
$\alpha_{//}^{C-C}$	0,23	1,82 +	1,88 +	0,968		0,986 †	1,49 ++	0,81	1,12	1,46
$\alpha_{\perp}^{C-C}$	0,54	0,02	0,02	0,263		0,274	0,06	0,37	0,21	0,04
$\frac{\alpha_{//}^{C-C}}{\alpha_{\perp}^{C-C}}$	0,42	91,0	0,40	3,67	1,84 x	3,59	24,8	2,19	5,33	36
$\alpha_{//}^{C-H}$	0,81	0,72 +	0,79 +	0,781		0,63 ††	0,71	0,635	0,43	0,81
$\alpha_{\perp}^{C-H}$	0,57	0,62	0,58	0,570		0,63 ††	0,62	0,635	0,83	0,51
$\frac{\alpha_{//}^{C-H}}{\alpha_{\perp}^{C-H}}$	1,42	1,16	1,38	1,36		1,00	1,14	1,00	0,51	1,37
Références	(64)	(66)	(67)	(106)	(107)	(52) (68)	(51)	(109)	(108)	

Tableau X - Polarisabilités principales des liaisons C-C et C-H.

tropie optique de la liaison C-H est faible (0,22 $\mathring{A}^3$), mais elle n'est pas négligeable devant celle de la liaison C-C (1,42 $\mathring{A}^3$).

Contrairement à ce qu'on a pu croire pendant longtemps, les anisotropies optiques de liaisons saturées ne sont pas négligeables devant celles des liaisons multiples :

$$(\gamma_C = 1{,}42\ \mathring{A}^3 \quad ; \quad \gamma_{C=C} = 3{,}0\ \mathring{A}^3 \quad ; \quad \gamma_{benzène} = 6\ \mathring{A}^3)$$

Cette conclusion est en accord avec celles qu'on a pu tirer de l'étude du magnétisme des liaisons σ [(60) à (62)].

CHAPITRE IV

ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES D'ALCANES RAMIFIES ET HALOGENES

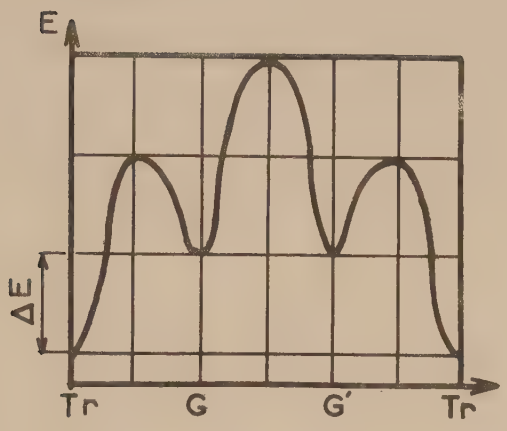
DIFFERENCE D'ENERGIE ENTRE ISOMERES DE ROTATION ANISOTROPIES OPTIQUES DES LIAISONS C-X

A. ALCANES RAMIFIES.

De nombreux isomères de rotation peuvent exister dans les alcanes ramifiés, comme dans les alcanes normaux. On peut admettre en première approximation que les divers groupements alcoyles d'un alcane normal ne peuvent se placer qu'en position trans ou gauche (73) (voir fig. 8).

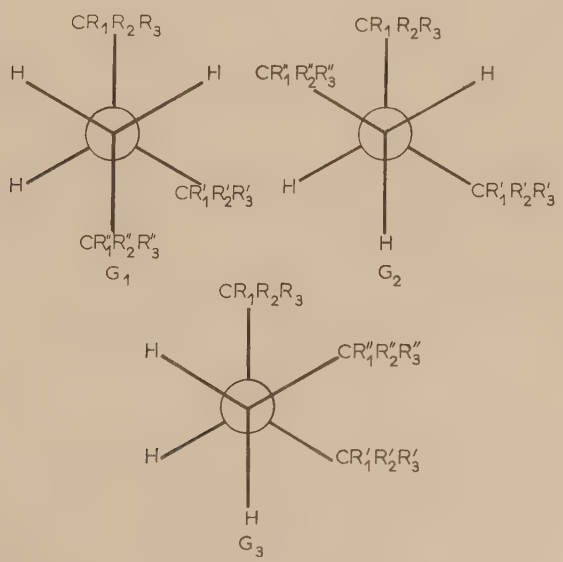
R et R' représentent les groupements alcoyles qui complètent la molécule. Au cours de la rotation autour d'une liaison C-C, l'énergie de la molécule passe par des valeurs minimales, correspondant aux formes trans et gauches (voir fig. 12).

La forme trans est la plus stable, son énergie est inférieure à celle des formes gauches $\Delta E = 800$ cal.mole^{-1} environ. Les trois conformations de la figure 8 suffisent pour symboliser la rotation interne de la molécule autour de n'importe quelle liaison C-C d'un alcane normal. Mais tous les atomes de carbone de ces molécules sont secondaires en dehors des deux atomes de bout de chaîne qui sont primaires. Par contre des



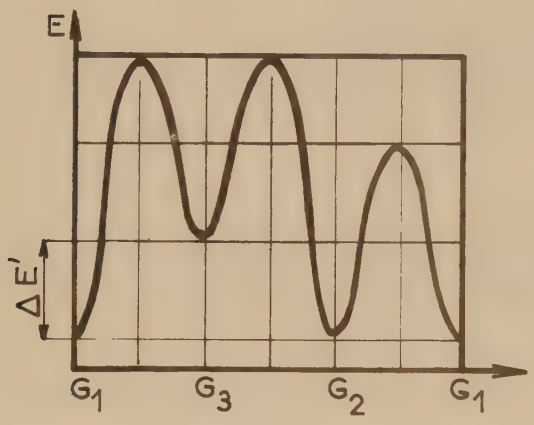
- Fig. 12 -

atomes de carbone tertiaires ou quaternaires peuvent exister dans les alcanes ramifiés. En dehors des formes Tr, G et G' de la figure 8, de nouvelles conformations doivent alors être envisagées. Si la rotation se fait autour d'une liaison C-C dont un atome de carbone est secondaire, l'autre tertiaire, les conformations correspondantes sont celles de la figure 13.



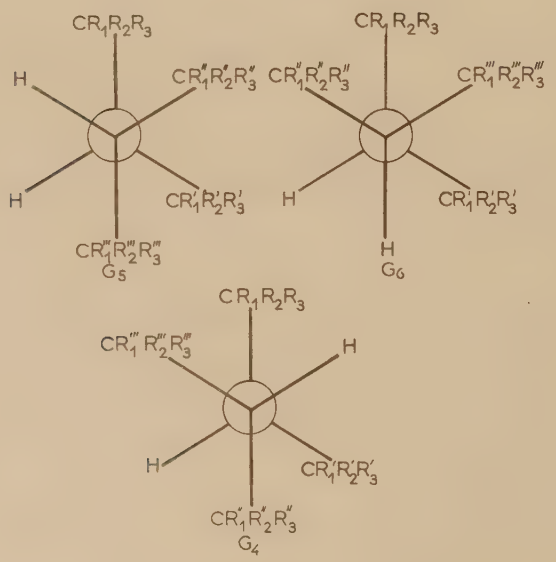
- Fig. 13 -

Les deux atomes de carbone des groupements rotatifs situés de part et d'autre de la liaison centrale C-C sont à la même distance dans les isomères G_1 et G_2. Les énergies de ces deux formes doivent être très voisines, nous les supposerons égales dans les calculs qui vont suivre. Par contre les interactions atomiques entre groupements rotatifs ne sont plus les mêmes dans la forme G_3, son énergie est différente. Appelons $\Delta E'$ la différence d'énergie entre les formes G_3 et les formes G_1, G_2. Sur la figure 14, les formes G_1 et G_2 sont supposées plus stables que G_3 ($\Delta E' > 0$).



- Fig. 14 -

Si les atomes de carbone de la liaison C-C autour de laquelle se fait la rotation sont tous deux tertiaires, de nouvelles conformations sont possibles, celles de la figure 15.



- Fig. 15 -

On peut admettre que les formes G_5 et G_6 ont la même énergie E, les interactions entre atomes de carbone se faisant vis à vis y sont identiques. Par contre l'énergie de la forme G_4 doit être différente. En comparant les interactions atomiques dans les formes G_1, G_2 et G_3 d'une part, G_4 et G_5, G_6 d'autre part, on est amené à penser qu'il existe une même différence d'énergie $\Delta E'$ entre G_4 et G_5 (ou G_6) qu'entre G_1 (ou G_2) et G_3 (voir figure 16).

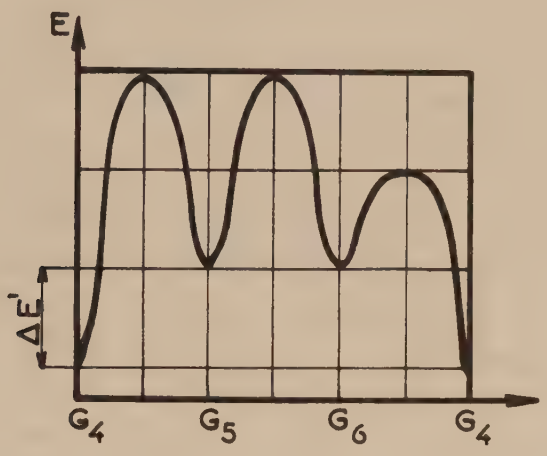


Fig. 16

Comme dans le cas des alcanes normaux, nous admettrons que les molécules d'alcanes ramifiés n'occupent, à température ordinaire, que les puits de potentiel des courbes d'énergie précédentes. Tous les isomères de rotation des alcanes ramifiés faisant l'objet de cette étude pourront être representés à l'aide des seules conformations décalées schématisées sur les figures 8, 13 et 15. Dans ces conditions, il est possible de connaître la différence d'énergie entre deux isomères d'un alcane ramifié donné, en fonction de ΔE et $\Delta E'$; il suffit de repérer les diverses rotations autour des liaisons C-C qui sont nécessaires pour obtenir les deux isomères. En faisant cette étude pour tous les isomères de rotation possibles d'un alcane ramifié, on peut calculer le pourcentage de chaque isomère à température ordinaire, à l'aide de la loi de répartition statistique de BOLTZMANN. Ces calculs ont été faits pour tous les alcanes ramifiés du tableau V.

Les anisotropies optiques moléculaires γ^2 de tous les isomères, puis les valeurs moyennes de γ^2 à température ordinaire de chaque alcane ont également été calculées en fonction de ΔE et $\Delta E'$ et du paramètre d'anisotropie optique Γ. Cette étude est analogue à celle faite précédemment pour les alcanes normaux.

La différence d'énergie $\Delta_{\cdot}$ doit être la même dans les alcanes normaux et ramifiés (ΔE = 800 cal.mole^{-1}). A l'aide des anisotropies optiques expérimentales des alcanes ramifiés, on peut calculer le paramètre Γ dans ces molécules, pour diverses valeurs de $\Delta E'$ et pour ΔE = 800 cal.mole^{-1} (voir tableau XI).

Discussion.

Les valeurs calculées de Γ sont assez sensibles à une modification de $\Delta E'$. Dans les alcanes normaux liquides, Γ a une valeur constante d'environ 0,90 $\mathring{A}^3$. Mais les anisotropies optiques «apparentes» des liaisons C-C et C-H sont fonction de l'environnement de ces liaisons dans la molécule. En dehors des bouts de chaîne, les liaisons atomiques des alcanes normaux proches d'une liaison C-C donnée sont les mêmes quelle que soit la liaison C-C ; cette observation est encore valable pour les liaisons C-H. Dans les alcanes ramifiés, les voisins d'une liaison située sur un atome de carbone tertiaire ne sont pas les mêmes lorsque cet atome est secondaire. Les anisotropies optiques apparentes γ_C et γ_H des liaisons correspondantes seront différentes. On peut admettre en première approximation que ces écarts doivent se traduire par une modification du paramètre Γ, calculé à partir de l'ensemble des liaisons atomiques de la molécule. Si le nombre d'atomes de carbone tertiaires est faible devant celui des atomes secondaires, cette modification doit être faible ; les valeurs expérimentales de Γ doivent être peu différentes dans les alcanes normaux et dans des alcanes ramifiés comme le méthyl 3 hexane et le méthyl 3 heptane (un atome de carbone tertiaire pour trois ou quatre secondaires).

Les méthodes spectrographiques, comme l'étude du spectre Raman, ou calorimétriques, n'ont malheureusement pas permis de déterminer sans ambiguïté la valeur de $\Delta E'$ (86) (87). Mais il semble que la vraie valeur ne puisse être que 0 ou +1500cal.mole^{-1} (86) (110) (111). Si les diverses conformations sont également probables (ΔE = 0), le calcul conduit à une valeur de Γ égale ou légèrement supérieure* à celle trouvée dans les alcanes normaux (0,90 $\mathring{A}^3$). Si $\Delta E'$ est égal à +1500 cal.mole^{-1}, Γ prend une valeur d'environ 1,00 $\mathring{A}^3$ dans les premiers alcanes ramifiés puis diminue quand la ramification perd progressivement de son importance dans la chaîne. Ces deux résultats sont également plausibles.

Cependant l'analyse des valeurs expérimentales de γ^2 du diméthyl 2-2 butane et du triméthyl 2-2-4 pentane serait plutôt en faveur de la première solution. En effet,

* Les alcanes ramifiés sont moins anisotropes que les alcanes normaux correspondants, la précision expérimentale sur γ^2 est plus faible.

Composés	$\Gamma\ \Delta E' = -\infty$ *	$\Gamma\ \Delta E' = -1500$ cal.mole^{-1}	$\Gamma\ \Delta E' = 0$	$\Gamma\ \Delta E' = 1500$ cal.mole^{-1}	$\Gamma\ \Delta E' = \infty$
Méthyl 2 butane	—	2,55	1,155	0,96	0,94
Diméthyl 2.3. butane	1,58	1,50	1,15	0,87	0,82
Méthyl 2 pentane	1,80	1,55	1,12	1,02	1,01
Diméthyl 2.4. pentane	1,58	1,45	1,15	1,14	1,07
Triméthyl 2.3.4. pentane	1,86	1,56	1,12	0,92	0,88
Méthyl 3 pentane	1,68	1,46	1,15	0,95	0,94
Méthyl 3 hexane	1,11	1,06	0,97	0,92	0,92
Méthyl 3 heptane	1,39	1,25	1,00	0,94	0,93

Tableau XI - Valeurs de Γ pour les alcanes ramifiés
pour différentes valeurs de $\Delta E'$ et pour $\Delta E = 800$ cal.mole^{-1}

dans ces molécules, il est possible de calculer directement Γ à partir de l'anisotropie optique moléculaire, car il n'y a pas d'isomères de rotation. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

diméthyl 2-2 butane : $\Gamma = 1{,}43\ \mathring{A}^3$

triméthyl 2-2-4 pentane : $\Gamma = 1{,}90\ \mathring{A}^3$

tétraméthyl 2-2-3-3- butane : $\Gamma = 1{,}84\ \mathring{A}^3$ (solution cyclohexane)

Ces valeurs sont très supérieures aux précédentes. Mais dans ces deux molécules se trouvent des atomes de carbone quaternaires ; autour d'un tel atome, les quatre liaisons C-C sont évidemment en interaction maximale. L'anisotropie optique de ces liaisons C-C subit une modification importante. Par analogie avec cette forte augmentation de Γ quand l'alcane possède des atomes de carbone quaternaires, on peut penser que Γ a une valeur légèrement supérieure à $0{,}90\ \mathring{A}^3$ dans les alcanes ramifiés comportant des atomes de carbone tertiaires, mais non quaternaires. Cette conclusion serait donc plutôt en faveur d'une différence d'énergie $\Delta E'$ nulle entre isomères de rotation.

B. DERIVES HALOGENES DE L'ETHANE.

Les dérivés halogénés de l'éthane ne peuvent présenter qu'un petit nombre d'isomères de rotation. Dans certains d'entre eux trois conformations seulement sont possibles dont deux sont antipodes optiques ; les autres n'existent que sous une seule forme. Il est facile de calculer l'anisotropie optique moléculaire de chaque dérivé halogéné pour une structure géométrique donnée en fonction des anisotropies de liaisons γ_C γ_H γ_X.

$$\gamma_X = a_{\parallel}^{C-X} - a_{\perp}^{C-X}$$

$a_{\parallel}^{C-X}$ et $a_{\perp}^{C-X}$ sont les polarisabilités principales parallèlement et perpendiculairement à la liaison carbone halogène.

a) Dérivés monohalogénés de l'éthane.

La substitution d'une liaison C-H d'un alcane par une liaison C-X fait toujours apparaître dans les calculs un paramètre commode, S_X, tel que :

$$S_X = \gamma_X - \gamma_H$$

Les dérivés monohalogénés de l'éthane ne présentent pas d'isomères de rotation, une seule structure géométrique est possible. Leur anisotropie optique moléculaire s'exprime très simplement en fonction de Γ et de S_X :

$$\gamma^2 = \Gamma^2 - \frac{2}{3}\,\Gamma S_X + S_X^2$$

Si nous admettons que le paramètre Γ conserve la même valeur dans ces molécules et dans les alcanes normaux, il est possible de calculer S_x, puis γ_x à partir des valeurs expérimentales de γ^2 (voir tableau XII).

Halogéno 1 éthane	Liquide pur		Solution dans le cyclohexane		Halogéno benzène
Liaisons C_X	S_x Å^3	γ_x Å^3	S_x Å^3	γ_x Å^3	γ_x Å^3
C_Cl	2,23±0,06	2,45±0,08	2,12±0,06	2,34±0,08	3,80
C_Br	2,91±0,09	3,13±0,11	2,93±0,09	3,15±0,11	4,80
C_I	4,40±0,17	4,62±0,19	4,06±0,17	4,28±0,19	6,80

Tableau XII - Valeurs de γ_x et S_x pour les monohalogénés de l'éthane.

L'expérience montre que les valeurs de S_x, et donc de γ_x, sont sensiblement les mêmes dans le liquide pur et en solution dans le cyclohexane. L'anisotropie optique γ_x croît régulièrement du chlore à l'iode.

Il est intéressant de comparer ces valeurs de γ_x dans les monohalogénoéthanes à celles obtenues par étude des halogéno-benzènes en solution dans le tétrachlorure de carbone (71). Quand un composé est étudié en solution dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone, les valeurs expérimentales de γ^2 sont toujours très peu différentes. Or, les valeurs de γ_x dans les halogéno-benzènes sont systématiquement beaucoup plus grandes que dans les monohalogéno éthanes (voir tableau XII). Ce résultat peut naturellement être relié à l'apparition d'un fort effet mésomère des halogènes dans les dérivés substitués du benzène* (71).

On peut également calculer les polarisabilités principales des liaisons C-X dans les monohalogéno éthanes, à partir de γ_x et de la polarisabilité moyenne a^{C-X} de chaque liaison (voir tableau XIII) :

$$a^{C-X} = \frac{a^{C-X} + 2a^{C-X}}{3}$$

Ces polarisabilités moyennes de liaisons sont calculées à partir des modules

* Il faut cependant remarquer que l'effet de champ interne n'est pas le même sur les liaisons C-X dans ces deux séries de composés.

de réfraction moléculaire correspondants (59) :

Liaisons	$\overline{\alpha}^{C-X}$ Å^3	$\alpha_{//}^{C-X}$ Å^3		$\alpha_{\perp}^{C-X}$ Å^3		$\frac{\alpha_{//}^{C-X}}{\alpha_{\perp}^{C-X}}$	
		Liquide pur	Solution cyclohexane	Liquide pur	Solution cyclohexane	Liquide pur	Solution cyclohexane
C-Cl	2,60	4,15	4,16	1,70	1,82	2,44	2,28
C-Br	3,74	5,84	5,85	2,71	2,70	2,15	2,16
C-I	5,85	8,70	8,71	4,08	4,43	2,13	1,97

- Tableau XIII - Polarisabilités principales des liaisons C-halogène des monohalogéno éthanes.

Les valeurs des polarisabilités principales données dans ce tableau ont été calculées à partir des anisotropies optiques des monohalogéno éthanes en solution dans le cyclohexane.

Comme on s'y attendait, l'expérience montre que les liaisons C-X sont beaucoup plus polarisables le long de leur axe que perpendiculairement à cet axe. De plus ces polarisabilités principales croissent rapidement en fonction du numéro atomique de l'halogène. Il est intéressant de noter que le rapport des polarisabilités principales est par contre très peu modifié quand on passe du chlore à l'iode. Les valeurs de ces rapports sont peu différentes de celles qu'ont obtenues LE FEVRE et VUKS, par effet Kerr ou diffusion Rayleigh, dans des composés halogénés différents (voir tableau XIV).

Une confirmation des valeurs de γ_X obtenues en étudiant les monohalogéno éthanes pourra être recherchée en interprétant les anisotropies optiques moléculaires expérimentales des halogéno alcanes contenant plus de deux atomes de carbone. Mais l'existence de nombreuses conformations dans ces composés rend cette étude aussi complexe que celle des alcanes normaux.

b) *Dérivés polychlorés de l'éthane.*

Des liaisons C-Cl des dérivés polychlorés de l'éthane, vont se trouver très près les unes des autres, certaines seront même fixées sur le même atome de carbone. Dans ces conditions de fortes interactions électroniques et électriques (effet de champ interne) peuvent exister modifiant en conséquence l'anisotropie optique «apparente» de chaque liaison C-Cl. Il est encore facile de calculer l'anisotropie optique moléculaire de ces composés en fonction des anisotropies optiques des liaisons C-C, C-H et C-Cl. Les seuls paramètres sont en fait Γ et S_{Cl} (voir tableau XV).

Rapports $\frac{\alpha_{//}^{C-X}}{\alpha_{\perp}^{C-X}}$ des polarisabilités						
Liaisons	SACHSSE 1935 λ=5893 Å	WANG 1939 λ=5893 Å	DENBIGH 1940 λ=5893 Å	LE FÈVRE 1955 λ=5893 Å	VUKS 1957 λ=5893 Å	Cette étude λ=5460 Å
C-Cl	1,52	1,64	1,76	2,50	1,99	2,44
C-Br	—	1,70	1,75	2,32	2,11	2,15
C-I	—	—	—	2,08	2,11	2,13

Tableau XIV - Polarisabilités principales de liaison C-halogène.

SACHSSE - Dérivés chlorés de l'éthane et du méthane (64)
WANG - Chlorure et bromure de méthyle (66)
DENBIGH - Halogénures de méthyle (67)
LE FEVRE - Halogénures de tertiobutyle (52)
VUKS - Halogénures de méthyle (51)

Dans trois de ces composés des isomères de rotation trans et gauches peuvent exister (73). A l'état liquide, les formes gauches sont en général légèrement plus stables que les formes trans. Les différences d'énergie ΔE entre formes gauches et trans ont été déterminées par MIZUSHIMA et différents auteurs (84) [(112) à (122)]. A l'aide de ces valeurs de ΔE, on peut calculer l'anisotropie optique moléculaire moyenne d'un de ces composés, à température ordinaire, en fonction de Γ et S_{C1} ; les calculs sont analogues à ceux qui ont été faits précédemment dans le cas des alcanes non substitués.

En donnant à Γ la valeur déterminée dans les alcanes normaux on détermine le paramètre S_{C1} dans ces composés liquides ou en solution dans le cyclohexane. Les résultats sont groupés dans le tableau XV. Ici encore les valeurs sont très peu différentes dans le liquide pur et en solution. Elles conduisent à une valeur moyenne $2,30 \pm 0,15$ Å^3 sauf en ce qui concerne les dérivés contenant au moins un atome de carbone trisubstitué. Il faut remarquer que la valeur moyenne 2,30 Å^3 est en bon accord avec la valeur de S_{C1} déterminée pour le dérivé monosubstitué dans lequel il n'y a pas d'interaction intramoléculaire Cl...Cl. Les valeurs relatives aux composés qui possèdent trois atomes de chlore liés au même atome de carbone diffèrent largement de cette valeur moyenne. Mais elles ne

suivent pas une loi de variation simple, en fonction du nombre total d'atomes de chlore substitués par exemple.

On pourrait penser expliquer ces écarts par une déformation des angles de valence de l'atome de carbone trisubstitué. Si l'on attribue à S_{C_1} la valeur moyenne 2,30 $Å^3$ les angles de valence relatifs au carbone trisubstitué seraient respectivement de 139°, 141°, 137°, 135° pour les trichloro 111, hexachloro, tétrachloro 1112 et pentachloroéthane. Ces valeurs quoiqu'identiques entre elles aux erreurs expérimentales près s'éloignent trop de la valeur de l'angle de valence des atomes de carbone tétraédriques retrouvée expérimentalement par différents auteurs dans ces molécules (123).

Une étude plus complète sur l'ensemble des dérivés polyhalogénés de l'éthane permettra sans doute d'expliquer ces écarts systématiques à la valeur moyenne de l'anisotropie S_{C_1}. La connaissance de cette évolution de S_{C_1} dans les chloroéthanes aidera peut-être certains auteurs dans leurs études théoriques (100) (101) (124) (125).

Composés	γ^2	S_{Cl} Å^3	
		Liquide pur	Solution cyclohexane
Chloro 1 éthane	$\Gamma^2 - 2/3\,\Gamma . S_{Cl} + S_{Cl}^2$	2,23	2,12
Dichloro 1.1 éthane	$\Gamma^2 - 4/3\,\Gamma . S_{Cl} + 4/3\,S_{Cl}^2$	2,20	+
Trichloro 1.1.1 éthane	$(\Gamma - S_{Cl})^2$	3,15	3,19
Tetrachloro 1.1.1.2 éthane	$\Gamma^2 - 8/3\,\Gamma . S_{Cl} + 8/3\,S_{Cl}^2$	2,05	2,00
Pentachloro éthane	$\Gamma^2 - 10/3\,\Gamma\, S_{Cl} + 11/3\,S_{Cl}^2$	2,17	2,14
Hexachloro éthane	$(\Gamma - 2\,S_{Cl})^2$	solide	1,82
Dichloro 1.2 éthane TRANS	$\Gamma^2 - 4/3\,\Gamma . S_{Cl} + 4\,S_{Cl}^2$	2,38	2,46
GAUCHE: $\Delta E = 0$ cal.mole^{-1} (112)	$\Gamma^2 - 4/3\,\Gamma . S_{Cl} + 4/3\,S_{Cl}^2$		
Trichloro 1.1.2 éthane TRANS	$\Gamma^2 - 2\Gamma . S_{Cl} + S_{Cl}^2$	2,32	2,45
GAUCHE: $\Delta E = 250$ cal.mole^{-1} (117)	$\Gamma^2 - 2\Gamma . S_{Cl} + 11/3\,S_{Cl}^2$		
Tetrachloro 1.1.2.2. éthane TRANS	$\Gamma^2 - 8/3\,\Gamma . S_{Cl} + 16/3\,S_{Cl}^2$	2,17	2,46
GAUCHE: $\Delta E = 1000$ cal.mole^{-1} (122)	$\Gamma^2 - 8/3\,\Gamma . S_{Cl} + 8/3\,S_{Cl}^2$		

Tableau XV -

Valeurs théoriques de γ^2 en fonction de Γ et S_{Cl} pour les poly halogéno éthanes.

CONCLUSION

Des travaux récents ont montré que la détermination de l'anisotropie optique moléculaire γ^2 par diffusion Rayleigh dépolarisée des fluides denses (liquides et solutions) est une méthode de choix dans l'étude des structures géométriques et électronique des molécules organiques. Mais la mesure de cette diffusion pour de nombreux composés exigeait d'avoir une technique rapide et précise de mesure de γ^2, même pour des molécules très peu anisotropes.

Nous avons mis au point une méthode efficace et rapide de préparation des liquides et des solutions dont on veut étudier la diffusion Rayleigh dépolarisée ; nous avons également participé au réglage d'un appareil de mesure directe de l'intensité diffusée dépolarisée.

Les anisotropies optiques moléculaires d'un nombre important d'alcanes normaux, ramifiés ou halogénés ont été mesurées à l'état liquide ou en solution dans quelques solvants. L'anisotropie optique moléculaire γ^2 est «apparente», elle dépend de l'environnement de la molécule considérée. Par contre l'anisotropie optique «réduite» m^2 en solution, rapportée à un composé de référence étudié dans le même milieu, est insensible au changement de solvant, tant que les interactions solvant-soluté sont peu importantes.

Une étude théorique approfondie des anisotropies optiques moléculaires expérimentales γ^2 des alcanes nous a permis de calculer les anisotropies optiques des liaisons atomiques simples carbone-carbone, carbone-hydrogène, carbone-halogène. Il nous a été possible de mettre en évidence dans certains cas l'importance des interactions intramoléculaires sur ces anisotropies optiques de liaisons.

Dans le cas des alcanes normaux, les anisotropies optiques moléculaires mesurées doivent être interprétées en fonction de l'existence d'isomères de rotation interne. Une

différence d'énergie ΔE entre formes «trans» et «gauches» de 800 $\pm$ 80 cal.mole^{-1} permet de rendre compte des valeurs experimentales de γ^2, avec une bonne précision.

Cette détermination de la structure géométrique des alcanes par diffusion Rayleigh dépolarisée des fluides denses est un nouvel exemple de l'intérêt que présente cette technique dans la résolution des problèmes de chimie moléculaire. L'étude de molécules plus complexes que les alcanes exige la connaissance de nouvelles anisotropies optiques de liaisons atomiques dont la détermination est actuellement en cours au laboratoire de Chimie Physique.

APPENDICE

Le calcul de l'anisotropie optique moléculaire à partir des anisotropies optiques des liaisons atomiques présentes dans la molécule a été fait à l'aide de trois méthodes mathématiques.

Première Méthode

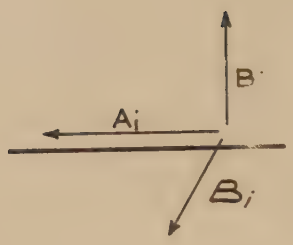
RECHERCHE DES AXES PRINCIPAUX DE LA MOLECULE

On choisit tout d'abord un système d'axes de référence Ox', Oy', Oz' ; si la molécule possède un ou plusieurs axes de symétrie, ceux-ci sont normalement des axes principaux de polarisabilité, et on prend ce ou ces axes de symétrie comme axes de référence. En dehors de ces éléments de symétrie, les axes de référence sont choisis pour un repérage facile de leur direction par rapport à celles des liaisons atomiques de la molécule.

Soient Ox_i, Oy_i, Oz_i les axes principaux de la polarisabilité de la liaison i et A_i, B_i les polarisabilités principales parallèlement et perpendiculairement à cette liaison*.

On détermine les cosinus directeurs reliant les axes de référence Ox', Oy', Oz' aux axes principaux de toutes les liaisons atomiques. On définit également un ensemble de cosinus directeurs reliant les axes de référence Ox', Oy', Oz' aux axes principaux

* L'axe de la liaison est un axe principal de polarisabilité. On suppose que toutes les liaisons atomiques envisagées (C-C, C-H) admettent une symétrie de révolution.



Liaison i

moléculaires de polarisabilité Ox, Oy, Oz. Tant que la position de ces axes principaux n'est pas connue, ce jeu de cosinus directeurs contient évidemment des paramètres indéterminés.

Par un simple changement d'axes, on calcule les cosinus directeurs reliant chaque liaison atomique aux trois axes Ox, Oy, Oz. Chacun de ces systèmes de cosinus directeurs peut se mettre sous la forme d'une matrice :

$$\begin{vmatrix} \beta^i_{11} & \beta^i_{12} & \beta^i_{13} \\ \beta^i_{21} & \beta^i_{22} & \beta^i_{23} \\ \beta^i_{31} & \beta^i_{32} & \beta^i_{33} \end{vmatrix}$$

Il est alors possible de calculer les éléments du tenseur de polarisabilité ramené aux axes principaux à partir des polarisabilités principales des liaisons et de ces cosinus directeurs*.

$$\begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}$$

Par exemple :

$$\alpha_{xx} = \sum_i \left[\beta^{i^2}_{11} A_i + (\beta^{i^2}_{12} + \beta^{i^2}_{13}) B_i \right]$$

$$\alpha_{xy} = \sum_i \left[\beta^i_{11} \beta^i_{21} A_i + (\beta^i_{12} \beta^i_{22} + \beta^i_{13} \beta^i_{23}) B_i \right]$$

* On sait que la matrice représentant le tenseur de polarisabilité est symétrique ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$).

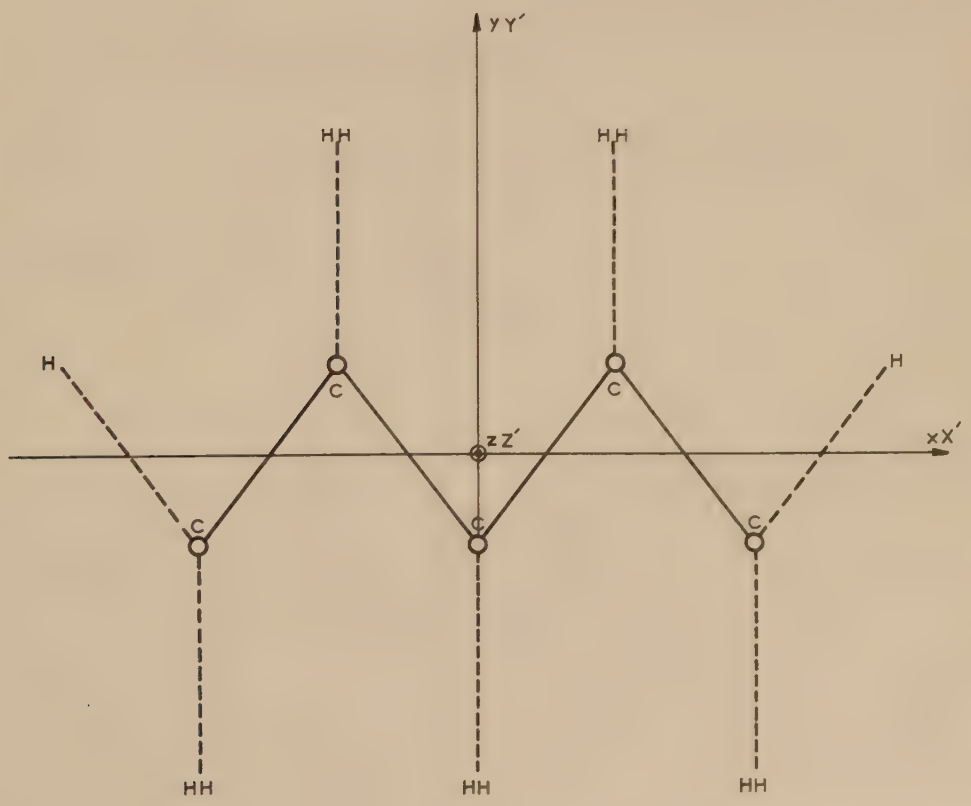
Mais les axes Ox, Oy, Oz étant principaux, les termes rectangles de polarisabilité doivent être nuls : $a_{xy} = a_{yz} = a_{zx} = 0$.

Ces équations permettent de déterminer les paramètres fixant la position des axes de référence Ox', Oy', Oz' par rapport aux axes Ox, Oy, Oz et donc de connaître la position de ces axes principaux de polarisabilité dans la molécule. Il est ensuite possible de calculer les polarisabilités principales a_{xx}, a_{yy}, a_{zz} et γ^2 :

$$\gamma^2 = \frac{(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2}{2}$$

Voyons brièvement comment cette méthode s'applique aux alcanes. Les calculs sont plus ou moins compliqués, suivant la structure géométrique de la molécule.

1) Alcane normal plan : $C_n H_{2n+2}$ (n étant un nombre impair)



Trois axes de symétrie existent dans une telle molécule, ce sont également les

trois axes principaux de polarisabilité Ox, Oy, Oz. Il suffit de déterminer les cosinus directeurs reliant les directions des liaisons atomiques à ces axes.

On obtient les expressions suivantes pour les polarisabilités principales :

$$\alpha_{xx} = \frac{2}{3}(n-1)(A-B) + \frac{4}{3}(a-b) + 2(n+1)b + (n-1)B$$

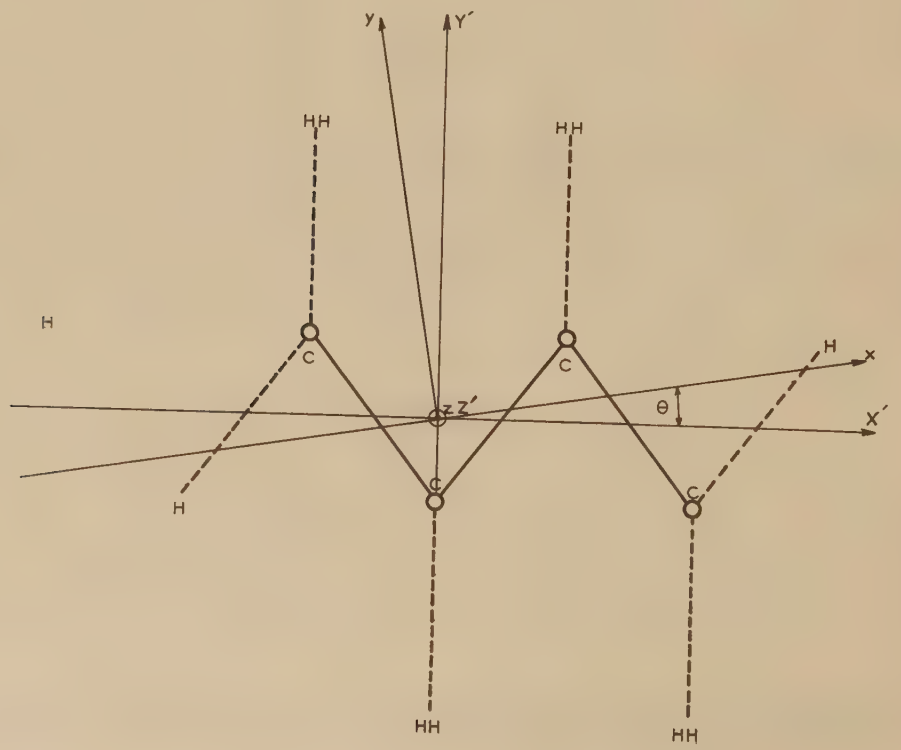
$$\alpha_{yy} = -\frac{2}{3}(n-1)(A-B) + \frac{2}{3}(n+1)(a+2b) + (n-1)A$$

$$\alpha_{zz} = \frac{4}{3}n(a-b) + 2(n+1)b + (n-1)B$$

Les polarisabilités principales parallèlement et transversalement aux liaisons C-C et C-H sont respectivement A, B et a, b, et :

$$\gamma^2 = \frac{1}{3}(n-1)^2 \left[(A-B) - 2(a-b)\right] = \frac{1}{3}(n-1)^2 \Gamma^2$$

2) Alcane normal plan : $C_n H_{2n+2}$ (n étant un nombre pair)



Dans ces molécules le plan contenant le squelette carboné est un plan de symétrie. Un axe principal de polarisabilité est donc perpendiculaire à ce plan, qui contient les deux autres axes principaux. L'orientation de ceux-ci par rapport à un axe de référence Ox', bissecteur des liaisons C-C-C, peut être repérée par un seul paramètre, l'angle θ. Dans ces conditions les éléments du tenseur de polarisabilité ramené aux axes principaux Ox, Oy, Oz, sont fonction de θ.

Les termes rectangles a_{ij} devant être nuls, les calculs conduisent aux résultats suivants :

$$a_{xx} = \frac{1}{3}(A-B)\left[(n-1)(2-\sin^2\theta) + \sqrt{2}\sin 2\theta\right] + (n-1)B + \frac{2}{3}(a-b) \times$$

$$\left[(n-1)\sin^2\theta + 2 - \sqrt{2}\sin 2\theta\right] + 2(n+1)b$$

$$a_{yy} = -\frac{1}{3}(A-B)\left[(n-1)(2-\sin^2\theta) + \sqrt{2}\sin 2\theta\right] + (n-1)A + \frac{2}{3}(a-b) \times$$

$$\left[\sqrt{2}\sin 2\theta - (n-1)\sin^2\theta + 2(n+1)\right] + 2(n+1)a$$

$$a_{zz} = (n-1)B + 2(n+1)b + \frac{4}{3}n(a-b)$$

$$a_{xy} = \sin 2\theta\left[-\frac{1}{6}(n-1)(A-B) + \frac{1}{3}(n-1)(a-b)\right] + \cos 2\theta\left[\frac{\sqrt{6}}{3}(A-B) - \frac{2\sqrt{6}}{3}(a-b)\right.$$

$$a_{xz} = a_{zx} \equiv 0$$

Ces équations permettent de calculer θ :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2\sqrt{2}}{n-1}$$

puis γ^2 :

$$\gamma^2 = \frac{1}{3}\left[(n-1)^2 + 2\right]\left[(A-B) - 2(a-b)\right] = \frac{1}{3}\left[(n-1)^2 + 2\right]\Gamma^2$$

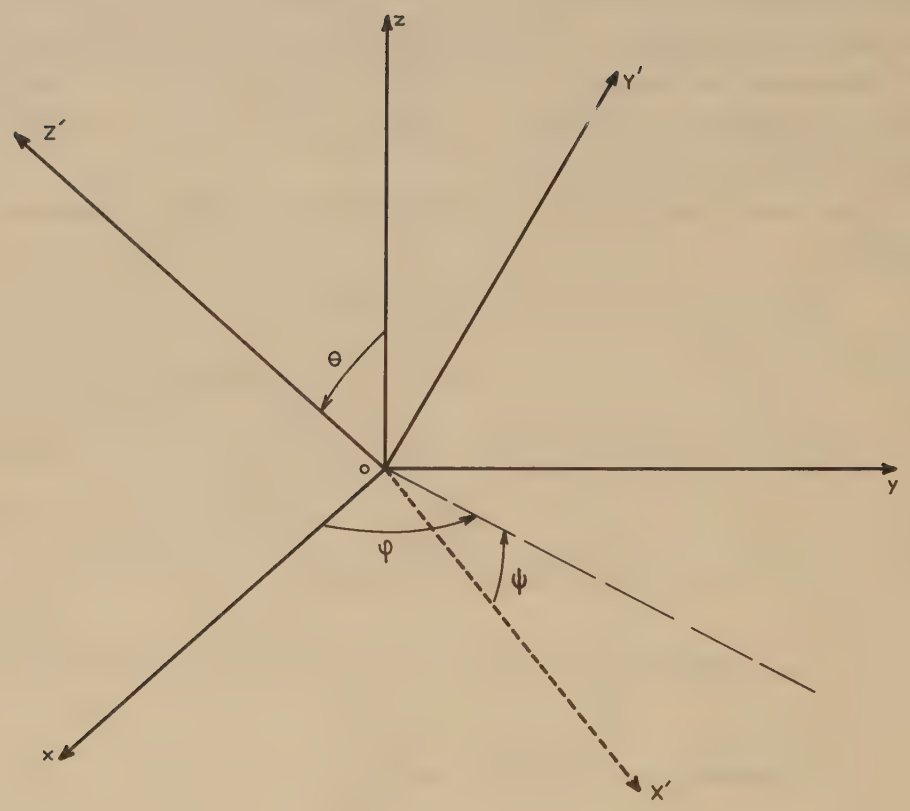
3) Alcane ne présentant pas d'élément de symétrie.

C'est le cas des isomères de rotation gauches des alcanes normaux, ou d'alcanes ramifiés.

On définit encore un système d'axes de référence Ox'y'z'. On choisit trois atomes de carbone consécutifs de l'alcane, généralement au début d'une chaîne ; soit P le plan contenant ces trois atomes. L'axe Ox' est pris parallèle à la première liaison C-C ; Oy' est également dans le plan P et perpendiculaire à Ox'.

Enfin, Oz' est perpendiculaire au plan P.

Les axes principaux Ox, Oy, Oz sont reliés aux axes de référence Ox', Oy', Oz' par les angles d'Euler.



La matrice des cosinus directeurs est la suivante :

	x	y	z
X	$\cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\sin\psi\cos\theta$	$\sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\sin\psi\cos\theta$	$\sin\psi\sin\theta$
Y	$-\cos\varphi\sin\psi - \sin\varphi\cos\psi\cos\theta$	$-\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\psi\cos\theta$	$\cos\psi\sin\theta$
Z	$\sin\varphi\sin\theta$	$-\cos\varphi\sin\theta$	$\cos\theta$

On peut encore exprimer les éléments du tenseur de polarisabilité en fonction des polarisabilités principales des liaisons atomiques et de θ, φ, ψ. L'annulation des termes rectangles α_{xy}, α_{yz}, α_{zx} permet de calculer θ, φ, ψ, puis γ^2. Mais les expressions mathématiques obtenues sont parfois assez complexes, la résolution des équations intermédiaires est longue. C'est pourquoi la deuxième méthode, qu'on va décrire maintenant est choisie préférentiellement quand on ne cherche pas à connaître l'orientation des axes principaux de polarisabilité dans la molécule.

Le calcul de γ^2 ne nécessite donc que la connaissance de S et P et non pas des racines x_1, x_2, x_3 séparément ; or l'équation du troisième degré précédente s'exprime en fonction de S et P :

$$x^3 - S\,x^2 + P\,x - \text{constante} = 0$$

donc :

$$S = \alpha_{X'X'} + \alpha_{Y'Y'} + \alpha_{Z'Z'}$$

$$P = \alpha_{X'X'}\alpha_{Y'Y'} + \alpha_{Y'Y'}\alpha_{Z'Z'} + \alpha_{Z'Z'}\alpha_{X'X'} - \alpha_{X'Y'}\alpha_{Y'X'} - \alpha_{X'Z'}\alpha_{Z'X'} - \alpha_{Y'Z'}\alpha_{Z'Y'}$$

d'où :

$$2\gamma^2 = (\alpha_{X'X'} + \alpha_{Y'Y'} + \alpha_{Z'Z'})^2 - 3(\alpha_{X'X'}\alpha_{Y'Y'} + \alpha_{Y'Y'}\alpha_{Z'Z'} + \alpha_{Z'Z'}\alpha_{X'X'}) - \alpha_{X'Y'}\alpha_{Y'X'} - \alpha_{X'Z'}\alpha_{Z'X'} - \alpha_{Y'Z'}\alpha_{Z'Y'}$$

Cette équation permet de calculer directement l'anisotropie optique moléculaire à partir des éléments du tenseur de polarisabilité lié aux axes de référence Ox', Oy', Oz'.

Application au cas des alcanes.

Nous avons vu que si l'on admet que les groupements atomiques constituant un alcane ne peuvent occuper que les positions trans et gauches, les directions de toutes les liaisons C-C et C-H ne peuvent être que parallèles aux diagonales d'un cube.

Soient n_0, n_1, n_2, n_3 les nombres de liaisons C-C parallèles aux quatre directions fondamentales 0, 1, 2 et 3.

p_0, p_1, p_2, p_3 sont des nombres analogues relatifs aux liaisons C-H ; n est le nombre total d'atomes de carbone. Après avoir calculé les éléments du tenseur de polarisabilité relatif aux axes de référence*, l'équation générale précédente permet d'obtenir γ^2.

$$\gamma^2 = [\tfrac{4}{3}(n_0^2 + n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) - \tfrac{1}{3}(n_0 + n_1 + n_2 + n_3)^2]\,\gamma_C^2 + [\tfrac{4}{3}(p_0^2 + p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) - \tfrac{1}{3}(p_0 + p_1 + p_2 + p_3)^2]\,\gamma_H^2 + [\tfrac{8}{3}(n_0p_0 + n_1p_1 + n_2p_2 + n_3p_3) - \tfrac{2}{3}(n_0 + n_1 + n_2 + n_3)(p_0 + p_1 + p_2 + p_3)]\,\gamma_C \cdot \gamma_H$$

Il est facile de montrer par récurrence que la relation précédente est équivalente à celle qui suit :

$$\gamma^2 = [\tfrac{4}{3}(n_0^2 + n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) - \tfrac{1}{3}(n - 1)^2]\Gamma^2 \qquad \Gamma = \gamma_C - 2\gamma_H$$

* L'axe OX' est pris parallèle à la première liaison C-C (direction 0). La deuxième liaison C-C (direction 2) est dans le plan P (OX', OY').

Deuxième Méthode

CALCUL DIRECT DE γ^2

Comme dans la première méthode, on choisit un système d'axes de référence Ox', Oy', Oz', facilement reliable aux orientations des liaisons atomiques dans la molécule. On calcule ainsi les éléments du tenseur de polarisabilité relatif aux axes Ox', Oy', Oz' :

$$\begin{vmatrix} a_{X'X'} & a_{X'Y'} & a_{X'Z'} \\ a_{X'Y'} & a_{Y'Y'} & a_{Y'Z'} \\ a_{X'Z'} & a_{Y'Z'} & a_{Z'Z'} \end{vmatrix}$$

La recherche des éléments du tenseur principal de polarisabilité revient à déterminer les valeurs propres de la matrice précédente ; dans ce but on résout le système suivant :

$$\begin{vmatrix} x - a_{X'X'} & - a_{X'Y'} & - a_{X'Z'} \\ - a_{Y'X'} & x - a_{Y'Y'} & - a_{Y'Z'} \\ - a_{Z'X'} & - a_{Z'Y'} & x - a_{Z'Z'} \end{vmatrix} = 0$$

On obtient une équation du troisième degré :

$$x^3 - (a_{X'X'} + a_{Y'Y'} + a_{Z'Z'})\, x^2 + (a_{X'X'}a_{Y'Y'} + a_{Y'Y'}a_{Z'Z'} + a_{Z'Z'}a_{X'X'} - a_{X'Y'}a_{Y'X'} - a_{X'Z'}a_{Z'X'} - a_{Y'Z'}a_{Z'Y'})\, x - \text{constante} = 0$$

la constante ayant la valeur du déterminant précédent pour $x = 0$.

Les trois racines x_1, x_2, x_3 sont les polarisabilités principales moléculaires a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}.

On remarque que par définition :

$$2\gamma^2 = (a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2$$

$$\gamma^2 = (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})^2 - 3(a_{xx}a_{yy} + a_{yy}a_{zz} + a_{zz}a_{xx})$$

$$\gamma^2 = (\sum_i a_{ii})^2 - 3 \sum_{i,j} a_i a_j \qquad i \neq j = x, y, z$$

$$\gamma^2 = (x_1 + x_2 + x_3)^2 - 3(x_1x_2 + x_2x_3 + x_3x_1) = S^2 - 3P$$

SMITH et MORTENSEN (101) ont voulu montrer que γ^2 ne doit être fonction que de Γ et non pas de γ_C et γ_H séparément.

La polarisabilité α_{CH_4} du méthane dans une direction quelconque, Of, peut être représentée par l'équation :

$$\alpha_{CH_4} = \overline{\alpha}_{CH_4} + \sum_i \gamma_H F_i$$

$\overline{\alpha}_{CH_4}$ est la polarisabilité moyenne du méthane ; γ_H, l'anisotropie optique de la liaison C-H ; F_i est la matrice des cosinus directeurs reliant la ième liaison C-H à l'axe Of.

L'atome de carbone du méthane étant supposé parfaitement tétraédrique, cette molécule est isotrope :

$$\gamma^2_{CH_4} = 0$$

Considérons maintenant l'éthane, la polarisabilité $\alpha_{CH_3\text{-}CH_3}$ dans la direction Of se déduit aisément de α_{CH_4} :

$$\alpha_{CH_3\text{-}CH_3} = \overline{\alpha}_{CH_3\text{-}CH_3} + \sum_{i=1}^{4} \gamma_H F_i - \gamma_H F_1 + \gamma_{C\text{-}CH_3} F_1$$

La liaison C-H d'indice 1, est remplacée par un groupe $C\text{-}CH_3$. Il est facile de calculer l'anisotropie optique de ce groupe, en fonction des anisotropies optiques des liaisons C-C et C-H :

$$\gamma_{C\text{-}CH_3} = \gamma_C - \gamma_H$$

d'où :

$$\alpha_{CH_3\text{-}CH_3} = \overline{\alpha}_{CH_3\text{-}CH_3} + \sum_{i=1}^{4} \gamma_H F_i + (\gamma_C - 2\gamma_H) F_1$$

$$= \overline{\alpha}_{CH_3\text{-}CH_3} + \sum_i \gamma_H F_i + \Gamma F_1$$

On voit que le remplacement d'une liaison C-H par l'ensemble $C\text{-}CH_3$, quand on passe d'un alcane au terme immédiatement supérieur se traduit par l'apparition du terme d'anisotropie optique Γ. L'anisotropie optique moléculaire de l'éthane est fonction uniquement de Γ et non pas de γ_C et γ_H séparément. Ce résultat peut être généralisé à tous les alcanes.

Troisième Méthode

DETERMINATION DES INVARIANTS DU TENSEUR DE POLARISABILITE

Relation entre les éléments d'un tenseur quelconq ? et les éléments du tenseur principal.

Soit $\vec{M}$ le moment induit par le champ électrique $\vec{E}$. Dans le cas général où $\vec{M}$ n'est pas colinéaire avec $\vec{E}$ les composantes de $\vec{M}$ suivant Ox', Oy' et Oz' s'exprimant en fonction des composantes de $\vec{E}$ suivant les axes de reference par les relations :

$$\begin{aligned} M_{X'} &= \alpha_{X',X}E_X + \alpha_{X',Y}E_Y + \alpha_{X',Z}E_Z \\ M_{Y'} &= \alpha_{Y',X}E_X + \alpha_{Y',Y}E_Y + \alpha_{Y',Z}E_Z \\ M_{Z'} &= \alpha_{Z',X}E_X + \alpha_{Z',Y}E_Y + \alpha_{Z',Z}E_Z \end{aligned} \qquad (1)$$

Comme dans les deux méthodes précédentes on peut repérer les axes principaux par leur système de cosinus directeurs avec les axes de repérage.

$$\begin{aligned} M_{X'} &= \beta_{11}M_x + \beta_{12}M_y + \beta_{13}M_z \\ M_{Y'} &= \beta_{21}M_x + \beta_{22}M_y + \beta_{23}M_z \\ M_{Z'} &= \beta_{31}M_x + \beta_{32}M_y + \beta_{33}M_z \end{aligned} \qquad (2)$$

Comme $M_x = \alpha_{xx}E_x$ etc...

$$M_{X'} = \beta_{11}\alpha_{xx}E_x + \beta_{12}\alpha_{yy}E_y + \beta_{13}\alpha_{zz}E_z$$

$M_{Y'}$ et $M_{Z'}$ ayant des expressions similaires.

Par ailleurs $E_x = \beta_{11}E_{X'} + \beta_{21}E_{Y'} + \beta_{31}E_{Z'}$ (3) donc :

$$\begin{aligned} M_{X'} = {} & \beta_{11}\alpha_{xx}(\beta_{11}E_{X'} + \beta_{21}E_{Y'} + \beta_{31}E_{Z'}) + \beta_{12}\alpha_{yy}(\beta_{12}E_{X'} + \beta_{22}E_{Y'} \\ & + \beta_{32}E_{Z'}) + \beta_{13}\alpha_{zz}(\beta_{13}E_{X'} + \beta_{23}E_{Y'} + \beta_{33}E_{Z'}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{X'} = {} & (\beta_{11}^2\alpha_{xx} + \beta_{12}^2\alpha_{yy} + \beta_{13}^2\alpha_{zz})E_{X'} + (\beta_{11}\beta_{12}\alpha_{xx} + \beta_{12}\beta_{22}\alpha_{yy} \\ & + \beta_{13}\beta_{23}\alpha_{zz})E_{Y'} + (\beta_{11}\beta_{13}\alpha_{xx} + \beta_{12}\beta_{32}\alpha_{yy} + \beta_{13}\beta_{33}\alpha_{zz})E_{Z'} \end{aligned} \qquad (4)$$

$M_{Y'}$ et $M_{Z'}$ ayant des expressions similaires.

On obtient deux types d'expression (1) et (4) exprimant $M_{X'}$ en fonction de $E_{X'}$, $E_{Y'}$ et $E_{Z'}$.

L'identification terme à terme des coefficients de Ex', Ey' et Ez' entre les groupes (1) et (4) permet de déterminer les éléments du tenseur de polarisabilité rapportés aux axes de référence quelconques en fonction des polarisabilités principales de la

molécule et des cosinus directeurs liant les deux systèmes d'axes.

On obtient ainsi les relations bien connues entre les éléments de deux tenseurs de polarisabilité dont un est principal :

$$\begin{aligned} a_{X'X'} &= \beta_{11}^2 a_{xx} + \beta_{12}^2 a_{yy} + \beta_{13}^2 a_{zz} \\ a_{Y'Y'} &= \beta_{21}^2 a_{xx} + \beta_{22}^2 a_{yy} + \beta_{23}^2 a_{zz} \\ a_{Z'Z'} &= \beta_{31}^2 a_{xx} + \beta_{32}^2 a_{yy} + \beta_{33}^2 a_{zz} \end{aligned} \qquad (5)$$

$$\begin{aligned} a_{X'Y'} &= \beta_{11}\beta_{21} a_{xx} + \beta_{12}\beta_{22} a_{yy} + \beta_{13}\beta_{23} a_{zz} \\ a_{Y'Z'} &= \beta_{21}\beta_{31} a_{xx} + \beta_{22}\beta_{32} a_{yy} + \beta_{23}\beta_{33} a_{zz} \\ a_{Z'X'} &= \beta_{31}\beta_{11} a_{xx} + \beta_{32}\beta_{12} a_{yy} + \beta_{33}\beta_{13} a_{zz} \end{aligned} \qquad (6)$$

Propriétés de ces éléments.

1 - On sait que la trace $\mathfrak{T}$ d'un tenseur est un invariant. En effet :

$\mathfrak{T}_P = a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}$ pour le tenseur principal

$\mathfrak{T}_Q = a_{X'X'} + a_{Y'Y'} + a_{Z'Z'}$ pour le tenseur quelconque

La sommation de (5) donne :

$$\begin{aligned} a_{X'X'} + a_{Y'Y'} + a_{Z'Z'} &= (\beta_{11}^2 + \beta_{21}^2 + \beta_{31}^2) a_{xx} + (\beta_{12}^2 + \beta_{22}^2 + \beta_{32}^2) a_{yy} + (\beta_{13}^2 + \beta_{23}^2 + \beta_{33}^2) \\ &= a_{xx} + a_{yy} + a_{zz} \end{aligned}$$

si l'on tient compte des relations bien connues entre cosinus directeurs.

$\mathfrak{T}_P = \mathfrak{T}_Q$ On montre que la somme des polarisabilités optiques est indépendante du système d'axes de référence choisi.

La polarisabilité moyenne de la molécule :

$$\bar{a} = \frac{1}{3}(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}) = \frac{1}{3}\mathfrak{T}$$

indépendante du système d'axes de référence est donc un invariant.

2 - Soit l'expression $\mathfrak{M}$

$$\mathfrak{M} = a_{X'X'}a_{Y'Y'} + a_{Z'Z'}a_{Y'Y'} + a_{Z'Z'}a_{X'X'} - (a_{X'Y'}^2 + a_{Y'Z'}^2 + a_{Z'X'}^2)$$

On montre facilement que :

$$\mathfrak{M} = a_{xx}a_{yy} + a_{yy}a_{zz} + a_{zz}a_{xx}$$

Il suffit pour cela de remplacer les polarisabilités $a_{X'X'}$, etc... par leurs valeurs données dans (5).

Cette expression ne contient que les polarisabilités principales les cosinus directeurs n'interviennent pas. $\mathfrak{M}$ est donc un invariant.

3 - Remarquons que $\gamma^2 = \xi^2 - 3\delta$

γ^2 est donc un invariant indépendant du système d'axes de repérage choisi. Le calcul de γ^2 est alors immédiat

$$\gamma^2 = \alpha_{X,X}^2 + \alpha_{Y,Y}^2 + \alpha_{Z,Z}^2 - (\alpha_{X,X}\alpha_{Y,Y} + \alpha_{Y,Y}\alpha_{Z,Z} + \alpha_{Z,Z}\alpha_{X,X}) + 3(\alpha_{X,Y}^2 + \alpha_{Y,Z}^2 + \alpha_{Z,X}^2)$$

ou encore sous une autre forme :

$$\gamma^2 = (\alpha_{X,X} + \alpha_{Y,Y} + \alpha_{Z,Z})^2 - (\alpha_{X,X}\alpha_{Y,Y} + \alpha_{Y,Y}\alpha_{Z,Z} + \alpha_{Z,Z}\alpha_{X,X}) - (\alpha_{X,Y}^2 + \alpha_{Y,Z}^2 + \alpha_{Z,X}^2)$$

Cette formule est identique à celle déduite dans la seconde méthode.

En résumé γ^2 anisotropie optique et $\bar{\alpha}$ polarisabilité moyenne sont des invariants du tenseur de polarisabilité et ne dépendent donc pas du système d'axes de référence choisi (5).

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. CABANNES - «La Diffusion Moléculaire de la Lumière» P. U. F. Paris 1929

(2) P. BOTHOREL - Thèse Bordeaux 1958 et Ann. Chim. 1959 4 669-712

(3) G. PLACZEK - Handbuch der Radiologie 1933 6 274

(4) E.V. CHALAM - Proc. Indian Acad. Sci 1942 A 15 190

(5) J.P. MATHIEU - «Spectres de Vibration et Symétrie des molécules» HERMAN et Cie Paris 1945

(6) P. BOTHOREL et C. CLEMENT - C.R. Acad. Sci 1960 251 2323-25

(7) A. ROUSSET et R. LOCHET - J. Phys. Radium 1952 13 298

(8) S. GUINAND et J. TONNELAT - J. Chim. Phys. 1954 51 276-80

(9) C. CLEMENT - Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1962

(10) C. WIPPLER et G. SCHEIBLING - J. Chim. Phys. 1954 51 276-80

(11) R. GANS - Z. Phyz. 1924 30 231
W. LOTMAR - Helv. Chim. Acta 1938 21 953
H. VOLKMANN - Ann. der Phyz. 1935 24 457

(12) J.J. PIAUD - J. Chim. Phys. 1962 59 215-31

(13) J. CABANNES et P. DAURE - C.R. Acad. Sci 1927 184 520

(14) P. PEYROT - Ann. Phys. 1930 9 305

(15) S. BAI - Proc. Indian Acad. Sci. 1942 15 357

(16) R. BLAKER, B. BADGER et T. GILMANN - J. Phys. Colloid Chem. 1949 53 794

(17) G. DE VAUCOULEURS - Ann. Phys. 1951 6 213

(18) B. BRICE, M. HALWER et R. SPEISER - J. Opt. Soc. Am. 1950 40 768

(19) A. ROUSSET et R. LOCHET - J. Polymer Sci 1953 10 319

(20) M. HARRAND - Ann. Phys. 1953 21 425

(21) J. CHAPELLE et L. TAUREL - J. Chim. Phys. 1955 52 307

(22) A. OTH, J. OTH et Y. DESREUX - J. Polymer Sci. 1953 10 551

(23) C.I. CARR et B.H. ZIMM - J. Chem. Phys. 1950 18 1616

(24) G. OSTER - Anal. Chem. 1953 25 1165

(25) B. SEDLACEK - Chem. Listy 1954 19 202-9

(26) J. KREMEN et J.J. SHAPIRO - J. Opt. Soc. Am. 1954 44 500

(27) L.M. KUSHNER - J. Opt. Soc. Am. 1954 44 155

(28) H.J.L. TRAP et J.J. HERMANS - Rec. Trav. Chim. Pays Bas 1954 73 168

(29) S.H. MARON et Q.K. LOU - J. Polymer Sci. 1954 24 273

(30) P. DOTY et R. STEINER - J. Chem. Phys. 1950 18 1211

(31) R.F. STAMM et P.A. BUTTON - J. Chem. Phys. 1953 21 1304

(32) M. HALWER, G.C. NUTTING et B.A. BRICE - J. Chem. Phys. 1953 21 1425

(33) P. REMPP et H. BENOIT - J. Polymer Sci. 1957 24 155

(34) H.J. CANTOW - Makromol. Chem. 1956 18-19 367

(35) D.K. CARPENTER et W.R. KRIGBAUM - J. Chem. Phys. 1955 24 1041-48

(36) B. CHOLLOT et G. MORLOT - J. Chim. Phys. 1958 55 515

(37) D.J. COUMOU - J. Colloid Sci. 1960 15 408-15

(38) Y. SICOTTE et M. RINFRET - Trans. Faraday Soc. 1962 58 1090-1103

(39) M.F. VUKS et N.B. ROJDESTVENSKAIA - Dokl. Akad. Nauk SSSR 1962 147 573-5

(40) C.I. CARR - Ph. D. Thesis Univ. California 1949

(41) EDSALL, EDELHOCH, LONTIE et MORRISSON - J. Am. Chem. Soc. 1950 72 4641

(42) S. GUINAND et J. TONNELAT - J. Chim. Phys. 1964 51 539-47

(43) J.J. HERMANS et S. LEVINSON - J. Opt. Soc. Am. 1951 41 460-65

(44) B. SEDLACEK - Chem. Listy 1953 47 1113-19

(45) F.W. BILLMEYER Jr - Rubber Reserve Tech. Rept. Janv. 15 1945
Mars 1 1945

(46) D.J. MEIER - J. Chem. Phys. 1953 21 1892-3

(47) A. PACAULT, P. BOTHOREL et A. UNANUE - C.R. Acad. Sci 1962 254 3190-92

(48) P. BOTHOREL et A. UNANUE - C.R. Acad. Sci 1962 255 901-2

(49) A. ROUSSET et A. PACAULT - C.R. Acad. Sci. 1954 338 1705-7

(50) C. CLEMENT et P. BOTHOREL - C.R. Acad. Sci. 1962 255 494-6

(51) M.F. VUKS - Optika y Spektroskopiya 1957 T II Vol 4 494-501

(52) C.G. LE FEVRE et R.J.W. LE FEVRE - Rev. Pure and Appl. Chem. 1955 4 261-318

(53) R.J.W. LE FEVRE - J. Proc. Roy. Soc. N.S.W. 1961 Vol 95 1-11

(54) W.H. MARTIN - J. Phys. Chem. 1920 24 478-92

(55) W.H. MARTIN et S. LEHRMAN - J. Phys. Chem. 1922 26 471-6

(56) P. DOTY et J.T. EDSALL - Adv. Protein Chem. 1951 6 35
B.H. ZIMM - J. Chem. Phys. 1948 16 1099
G. WEILL - Thèse Strasbourg 1958

(57) M. GUBLER, C. REISS et H. BENOIT - J. Chim. Phys. 1962 59 42-51
B. SEDLACEK - Chem. Listy 1954 48 770-1

(58) R. LOCHET - Thèse Bordeaux 1951

(59) C. CLEMENT - C.R. Acad. Sci. 1962 255 863-4

(60) B. LEMANCEAU - Thèse Bordeaux 1958

(61) E. POQUET - Thèse Bordeaux 1963

(62) J. DE VILLEPIN - Thèse Bordeaux 1963 et J. Chim. Phys. 1962 59 901-26

(63) E.H. MEYER et G. OTTERBEIN - Physik. Z. 1931 32 290

(64) G. SACHSSE - Phyzik Z. 1935 36 357

(65) C.H.D. CLARK - Nature 1936 138 126

(66) S.N. WANG - J. Chem. Phys. 1939 7 1012

(67) K.G. DENBIGH - Trans Faraday Soc. 1940 36 936-47

(68) C.G. LE FEVRE et R.J.W. LE FEVRE - J. Chem. Soc. 1956 3549-63
J. Chem. Soc. 1958 3002-8

(69) R.J.W. LE FEVRE et B.P. RAO - J. Chem. Soc. 1960 123-8

(70) C.G. LE FEVRE, R.J.W. LE FEVRE et B.P. RAO - J. Chem. Soc. 1959 2340-4

(71) P. BOTHOREL et A. UNANUE - Bull. Soc. Chim. 1964 p. 573-8

(72) T. SHIMANOUCHI et S. MIZUSHIMA - Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 1943 40 467

(73) S. MIZUSHIMA - «Structures of Molecules and Internal Rotation» Acad. Press New York 1954

(74) K.S. PITZER - Discuss. Faraday Soc. 1951 10 66

(75) E.N. LASSETTRE et L.B. DEAN - J. Chem. Phys. 1948 16 151 et 553
1949 17 317

(76) E.A. MASON et M.M. KREEVOY - J. Am. Chem. Soc. 1955 77 5808-14

(77) V. MAGNASCO - Nuovo Cimento 1962 24 425-441

(78) T. AU-CHIN et C. SIH-YUAN - Scientia Sinica 1962 11 1491-1512

(79) E.A. GUGGENHEIM - «Boltzman's distribution Law» Interscience New York 1955
A. PACAULT et P. BOTHOREL - Bull. Soc. Chim. 1956 1 217-29

(80) A. PACAULT - «Eléments de Thermodynamique Statistique» Masson Paris 1963

(81) W.D. GWINN et K.S. PITZER - J. Chem. Phys. 1948 16 303

(82) K.S. PITZER - J. Chem. Phys. 1940 8 711

(83) J.G. ASTON - Private Communication (dans (73))

(84) S. MIZUSHIMA et H. OKAZAKI - J. Am. Chem. Soc. 1949 71 3411

(85) G.J. SZASZ, N. SHEPPARD et D.H. RANK - J. Chem. Phys. 1948 16 704

(86) G.J. SZASZ et N. SHEPPARD - J. Chem. Phys. 1949 17 86

(87) D.W.E. AXFORD et D.H. RANK - J. Chem. Phys. 1950 18 51

(88) I. YOKOTA - Busseiron Kenkyu 1950 25 11-13

(89) K. ITO - J. Am. Chem. Soc. 1953 75 2320-35

(90) J.R. NIELSEN et R.F. HOLLAND - J. Mol. Spect. 1960 4 488-98

(91) I.I. NOVAK et E.S. SOLOVEV - Optika y Spektroskopiya 1957 2 62

(92) N.P. BORISOVA et M.V. VOLKENSTEIN - Zh. Strukt. Khim. 1961 2 469-75

(93) R.A. BONHAM et L.S. BARTELL - J. Am. Chem. Soc. 1959 81 3491-6

(94) C.W. BECKETT, K.S. PITZER et R. SPITZER - J. Am. Chem. Soc. 1947 69 2488

(95) W.J. TAYLOR - J. Chem. Phys. 1948 16 257-67

(96) R. VAROQUI, M. DAUNE et L. FREUND - J. Chim. Phys. 1961 58 394-401

(97) R.K. DEWAN et K.E. VAN HOLDE - J. Chem. Phys. 1963 39 1820-24

(98) R.S. STEIN - J. Chem. Phys. 1953 21 1193-98

(99) J. POWERS, D.A. KEEDY et R.S. STEIN - J. Chem. Phys. 1961 35 376-77

(100) R.S. STEIN et R.L. ROWELL - O. N. R. Tech. Rept. 1962 nº 40

(101) R.P. SMITH et E.M. MORTENSEN - J. Chem. Phys. 1960 32 502-11

(102) R.P. SMITH et E.M. MORTENSEN - J. Chem. Phys. 1961 35 714-21

(103) A. MASSOULIER - C.R. Acad. Sci. 1960 251 358-60
C.R. Acad. Sci. 1962 255 1093-95
J. Phys. Radium 1963 24 342-44

(104) P. BOTHOREL. A. UNANUE et C. CLEMENT - C.R. Acad. Sci. 1964 258 4757-60

(105) L. PAULING et L.O. BROCKWAY - J. Am. Chem. Soc. 1937 59 1223

(106) C.W. BUNN et R. DE P. DAUBENY - Trans. Faraday Soc. 1954 50 1173-77

(107) H.C. BOLTON - Trans. Faraday Soc. 1954 50 1261

(108) R.F. ZURCHER - J. Chem. Phys. 1962 37 2421-6

(109) W. PHILIPPOFF - J. Appl. Phys. 1960 31 1899-1906

(110) K. ITO - J. Am. Chem. Soc. 1952 75 2430-5

(111) H.H. CHEN et A.A. PETRAUSKAS - J. Chem. Phys. 1959 30 304-7

(112) D.H. RANK, R.E. KAGARISE et D.W.E. AXFORD - J. Chem. Phys. 1949 17 1354

(113) Y. MORINO, I. WANATABE et S. MIZUSHIMA - Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 1942 39 396

(114) H. GERDING et P.G. MEERMAN - Rec. Trav. Chim. Pays Bas 1942 61 523

(115) I. WANATABE, S. MIZUSHIMA et Y. MASIKO - Sci.Pap.Inst.Phys.Chem.Res.Tokyo 1943 40 425

(116) Y.A. PENTIN et V.M. TATEVSKII - Dokl. Akad. Nauk SSSR 1953 89 435
1956 108 290

(117) K. KURUTANI - Rep. Inst. Technol. Univ. Tokyo 1952 6 221
1953 7 11

(118) K. KURATANI et S. MIZUSHIMA - J. Chem. Phys. 1954 22 1403

(119) F.E. MALHERBE et H.J. BERNSTEIN - J. Am. Chem. Soc. 1952 74 1850

(120) R.E. KAGARISE - J. Chem. Phys. 1956 24 300

(121) R.E. KAGARISE et D.H. RANK - Trans. Faraday Soc. 1952 48 394

(122) A. LANGSETH et H.J. BERNSTEIN - J. Chem. Phys. 1940 8 410

(123) O. HASSEL et H. VIERVOLL - Acta Chem. Scand. 1947 1 149
Arch. Math. Naturvidenskab 1944 B47 Nº 13
Y. MORINO et M. IWASAKI - J. Chem. Phys. 1949 17 216
D.A. SWICK, I.L. KARLE et J. KARLE - J. Chem. Phys. 1954 22 1242
J.Y. BEACH et D.P. STEVENSON - J. Am. Chem. Soc. 1939 61 1643
J.W. COUTTS et R.L. LIVINGSTON - J. Am. Chem. Soc. 1953 75 1542

(124) A. PLAZA, D.A. KEEDY et R.S. STEIN - O.N.R. Tech. Rept. 1960 nº 19

(125) J. BARRIOL et J. REGNIER - C.R. Acad. Sci. 1953 237 307-8
S. REGNIER et J. REGNIER - J. Chim. Phys. 1954 51 181-3
J. BARRIOL et J. REGNIER - J. Phys. Radium 1954 15 528-30
J. Phys. Radium 1955 16 641-44

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU CARBONE 13

ET STRUCTURES MOLECULAIRES

Vu et approuvé
Bordeaux le 21 décembre 1964
Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux le 29 décembre 1964
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN